SÉRIE A, N° 4519
N° D'ORDRE : 5366

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert FRIES
Ingénieur E.N.S.C.P.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de quelques polyacrylamides N - disubstitués : préparation et propriétés physicochimiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les polymères catalyseurs

Soutenues le 19 mai 1965 devant la Commission d'examen

M. G. CHAMPETIER	Président
Mlle JOSIEN M. J. NÉEL M. P. SIGWALT	Examinateurs

SÉRIE A, N° 4519
N° D'ORDRE : 5366

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert FRIES
Ingénieur E.N.S.C.P.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de quelques polyacrylamides N - disubstitués : préparation et propriétés physicochimiques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Les polymères catalyseurs

Soutenues le 19 mai 1965 devant la Commission d'examen

M. G. CHAMPETIER — Président

Mlle JOSIEN
M. J. NÉEL
M. P. SIGWALT
} Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen . . . M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith. & Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristallo.
	MATHIEU J. P.	T Physique optique
	COUTEAUX	T Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo. compar
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. propé.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie PCB
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	QUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math MPC
	MOREL P.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROLZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RIOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

A mes Parents,

A ma Femme,

Aux Miens,

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0030

A Monsieur le Professeur Georges CHAMPETIER,
Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,

Directeur honoraire du Centre National de la
Recherche Scientifique.

A Monsieur Jean NEEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Ce travail a été effectué au Laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris sous la direction de M. le Professeur Georges CHAMPETIER. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour ses encouragements constants et sa profonde bienveillance.

Toute ma reconnaissance va à M. Jean NEEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, qui a suivi pas à pas la progression de ce travail et qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils éclairés. Tout au long de ces recherches, sa grande intelligence des phénomènes est restée pour moi le soutien le plus sûr.

Je tiens à remercier Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour l'intérêt qu'elle a bien voulu me porter. Je lui suis, entre autres, reconnaissant de m'avoir associé à son groupe de "Recherches Coopératives sous Programme" où j'ai trouvé un esprit de collaboration particulièrement fructueux.

Que M. Pierre SIGWALT, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Paris, soit assuré de ma reconnaissance pour la sollicitude qu'il m'a témoignée en maintes circonstances.

Je remercie M. LASCOMBE pour l'accueil chaleureux qu'il m'a réservé au Laboratoire de spectroscopie infra-rouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux, ainsi que M. PINEAU qui m'a initié aux techniques spectroscopiques.

M. CHAPON a bien voulu vérifier le pouvoir complexant de certains échantillons de polymères. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance. Je remercie également Madame PARROD qui s'est chargée des diagrammes de rayons X.

J'ai trouvé auprès de mes camarades de Laboratoire, en particulier Messieurs Pierre MONJOL, Claude QUIVORON et Bernard SEBILLE, une sympathie et une compréhension sans faille ; qu'ils soient assurés de toute mon amitié.

Ma gratitude va enfin au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle m'a permis de mener à bien ce travail.

SOMMAIRE

Pages

1 - INTERACTIONS MOLECULAIRES ; NOTION DE POLYBASE GENERALISEE 15

1.1 - Evolution de la notion d'acide et de base. Généralisation de LEWIS 15

1.2 - Les molécules polaires - Origine ; Intéractions 16

1.3 - Associations moléculaires 16

1.3.1 - Les complexes par échange d'électrons 16

A - Complexes acide-base (de LEWIS) 16
B - Complexes par transfert de charge (Complexes π) .. 16
C - Complexes σ 17

1.3.2 - Les associations par liaison hydrogène 18

1.4 - Les polybases généralisées 19

1.4.1 - Définitions 19
1.4.2. - Etudes physicochimiques 20

2 - PREPARATION ET PROPRIETES DE QUELQUES POLYACRYLAMIDES N-DISUBSTITUES 21

2.1 - Préparation des monomères et de quelques propionamides 21

2.1.1 - Obtention et préparation des produits de départ .. 22
2.1.2 - Préparation des acrylamides et des propionamides. 22

2.2 - Polymérisations radicalaires d'acrylamides N-disubstitués 23

2.2.1 - Généralités 23
2.2.2 - Polymérisations radicalaires d'acrylamides N-disubstitués 23

2.3 - Polymérisations anioniques d'acrylamides N-disubstitués. 25

2.3.1 - Généralités 25
2.3.2 - Etude expérimentale 25

2.4 - Caractéristiques physicochimiques des polymères 26

2.4.1 - Solubilités 26
2.4.2 - Viscosités 27

Pages

2.4.3 - Température de fusion. Température de transition 27
2.4.4 - Clichés Rayons X 28
2.4.5 - Spectres I.R. 28

3 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DU POUVOIR ACCEPTEUR DE QUELQUES AMIDES SUBSTITUES 31

3.1 - Caractéristiques thermodynamiques des complexes donneur accepteur de proton 32

3.1.1 - Complexes 1.1 32
3.1.2 - Complexes 1.2 33

3.2 - Principe de l'étude quantitative des associations par spectroscopie infra-rouge..... 33

3.2.1 - Comportement spectroscopique du mélange donneur - accepteur 33
3.2.2 - Exploitation des résultats - Méthode de KLOTZ . 34

3.3 - Etude expérimentale 36

3.3.1 - Conditions expérimentales 36
3.3.2 - Résultats - Comparaisons avec d'autres travaux . 36

4 - MANIFESTATIONS MACROSCOPIQUES DE L'AFFINITE DES POLYBASES DE LEWIS POUR LES REACTIONS ELECTROPHILES ... 41

4.1 - Pouvoir précipitant et solubilisant de composés organiques 41

4.2 - Isothermes d'adsorption 42

4.2.1 - Etude expérimentale 42
4.2.2 - Interprétation et discussion 42

A - Adsorption des acides 42
B - Adsorption des phénols 45
C - Comparaison des pouvoirs accepteurs des résines .. 45

5 - POSSIBILITES D'APPLICATIONS DES POLYBASES DE LEWIS... 47

5.1 - Séparation de solvants volatils par "pervaporation" à travers une membrane de polyacrylomorpholide ou de polyacrylopyrrolidide 47

5.1.1 - Les phénomènes de transfert préférentiel 47
5.1.2 - Essais de pervaporation à travers des membranes de polyacrylamides N-disubstitués 49

A - Préparation des membranes - Appareillage 49
B - Présentation des résultats 49
C - Résultats expérimentaux 50

5.2 - Utilisation des polyacrylamides N-disubstitués comme résines complexantes. Clarification de la bière 53

5.2.1 - Elimination des tanins dans l'industrie de la bière 53
5.2.2 - Résultats expérimentaux 53

CONCLUSIONS GENERALES 55

INTRODUCTION

L'introduction des phénomènes d'interactions moléculaires (attraction entre dipoles permanents ou induits, forces de dispersion, liaison hydrogène) est indispensable à la compréhension des propriétés de la matière à l'état condensé. On connaît la fécondité de la notion de liaison hydrogène, envisagée pour la première fois en 1920 par M. LASKOWSKI et W. H. RODEBUSH (88), pour interprêter le comportement physicochimique des solides, des liquides et des solutions.

Dans le domaine des composés à haut poids moléculaire, la répétition périodique de contraintes régulièrement réparties le long d'un même enchaînement covalent peut stabiliser celui-ci dans certaines conformations privilégiées et, de la sorte, lui conférer un degré d'ordre élevé. C'est ainsi que certaines macromolécules stéréorégulières d'origine naturelle, adoptent des dispositions hélicoïdales dont les caractéristiques géométriques ont été précisées par L. PAULING dans le cas des protéines et par WATSON et CRICK dans celui des acides nucléiques.

Ces structures qui ont déjà fait l'objet de très nombreux travaux, possèdent simultanément des sites accepteurs et donneurs de proton qui sont capables d'occuper les deux extrémités d'un pont hydrogène.

Pour rendre compte de cette dualité, nous désignerons dans la suite de tels polymères sous le nom de polyampholytes généralisés. Ces composés sont autoassociables et la configuration adoptée par les macromolécules qui les constituent, dépend de l'équilibre qui s'établit entre les forces inter et intramoléculaires.

Il est actuellement possible de réaliser des polymères polaires qui portent uniquement des fonctions acceptrices de protons. Nous les désignerons sous le nom de polybases de LEWIS ou polybases généralisées. Ces polymères n'étant pas autoassociables possèdent de nombreux solvants et leur étude en solution peut être envisagée. La polyvinylpyrrolidone en particulier a déjà fait l'objet d'une étude détaillée (1). Dans le présent travail nous nous sommes proposés de préparer des macromolécules synthétiques dont le motif de répétition présente un site accepteur de proton, de préciser les interactions élémentaires qui intéressent chaque motif monomère en étudiant la stabilité des complexes dont elles entrainent la formation, et enfin de rechercher les manifestations macroscopiques de l'affinité des polymères pour les solvants à atomes d'hydrogène mobiles en vue d'une utilisation dans d'éventuelles applications.

Parmi les synthèses que nous pouvions envisager, notre choix s'est porté sur les polyacrylamides N-disubstitués. En modifiant la nature de l'amine cyclique utilisée au cours de la préparation du monomère et en ayant recours à des techniques de polymérisation variées, il est possible de préparer une série de polymères encore mal connus dont les éléments se distinguent les uns des autres par la nature des substituants (morpholine, pyrrolidine, pipéridine, pyrazole) et par la stéréorégularité de la chaîne macromoléculaire.

L'insolubilité quasi générale des polyacrylamides N-disubstitués dans les solvants transparents au rayonnement infra-rouge interdit l'utilisation des méthodes spectroscopiques usuelles servant à préciser les caractéristiques thermodynamiques des équilibres donneur-accepteur de proton. Nous avons donc été réduits à déterminer l'influence de l environnement du groupe amide sur la basicité de cette fonction en étudiant les interactions élémentaires sur des modèles de faible poids moléculaire proches du motif monomère caractéristique du polymère envisagé.

Du point de vue macroscopique ces interactions élémentaires se manifestent à l'échelle du polymère par des phénomènes d'insolubilité que l'on observe dans les systèmes ternaires polybase de LEWIS-eau-réactif acide et déterminent la répartition des trois constituants au sein des deux phases en équilibre. Elles sont également à l'origine des phénomènes d'adsorption que l'on peut mettre en évidence en immergeant la résine active, préalablement insolubilisée par réticulation, dans une solution d'un composé électrophile dans un solvant inerte. Enfin, du fait de leur affinité toute particulière envers certaines espèces chimiques, les polyacrylamides N-disubstitués ont pu être utilisés comme substances filmogènes pour préparer des membranes qui se sont révélées intéressantes dans des essais de fractionnement par perméation sélective.

Le texte qui va suivre est divisé en cinq chapitres respectivement consacrés aux étapes successives de cette étude.

1/ Interactions moléculaires - Notion de polybase généralisée.

2/ Préparation et propriétés de quelques polyacrylamides N-disubstitués.

3/ Etude par spectroscopie infra-rouge du pouvoir accepteur de quelques proprionamides N-disubstitués.

4/ Manifestations macroscopiques de l'affinité des réactifs électrophiles pour les polybases de LEWIS.

5/ Possibilités d'applications des polybases généralisées.

Remarque - Dans ce qui suit il nous est arrivé d'utiliser les cigles suivants :

Polyacrylomorpholide	P. A. M.
Polyacrylopipéridide	P. A. P.
Polyacrylopyrrolidide	P. A. Pyrr.
Polyvinylimidazole	P. V. I.
Polyvinylpyrrolidone	P. V. P.
Diméthylformamide	D. M. F.

1 - INTERACTIONS MOLÉCULAIRES NOTION DE POLYBASE GÉNÉRALISÉE

Introduction - Les interactions moléculaires conduisant à la formation des associations ou des complexes qui font l'originalité des polymères étudiés dans le présent travail, représentent un vaste domaine de la chimie physique moderne. Le chapitre qui va suivre décrit les différents types d'associations moléculaires et en précise l'origine. La notion de polybase généralisée ou polybase de LEWIS sera dégagée puis illustrée par une série d'exemples.

1.1 - EVOLUTION DE LA NOTION D'ACIDE ET DE BASE - GENERALISATION DE LEWIS.

Dans les années 1880-1890 OSWALD et ARRHENIUS ont apporté une contribution décisive à la compréhension des réactions acide-base en définissant les acides comme des substances qui, dissoutes dans l'eau, libèrent des ions H^+ et les bases des ions OH^-. Dans le cas d'un équilibre de dissociation réversible, l'application de ces deux définitions jointes à celle de la loi d'action de masse a été à l'origine d'une série de relations quantitatives rendant compte de nombreux phénomènes électrochimiques en solution aqueuse. En dépit de ses succès, la théorie d'ARRHENIUS présente l'inconvénient de mal s'appliquer aux bases dépourvues de groupes hydroxyle telles que les anions, et d'être difficilement transposable en milieux non aqueux. Ces deux insuffisances disparurent lorsque BRONSTED définit les acides comme des corps libérant des protons H^+ et les bases comme des corps fixant les protons. Le symbole H^+ représente alors le proton et non plus l'ion H^+ solvaté dont la nature est fonction du solvant utilisé.

Les acides comme les bases peuvent se présenter sous la forme de cations, d'anions ou de molécules neutres.

En 1923, LEWIS (2) généralisa la notion d'acide et de base. Il engloba dans sa définition toutes les substances caractérisées par un comportement typique d'acide ou de base (neutralisation, effets sur les indicateurs, catalyse) et relia ces propriétés à l'échange d'une ou de plusieurs paires d'électrons

Un acide généralisé au sens de LEWIS est une "espèce chimique susceptible d'accepter une paire d'électrons" c'est-à-dire pourvue d'un atome présentant une lacune électronique (Exemple : SO_3 ; BF_3). Une base généralisée est une espèce susceptible de céder une paire d'électrons. Les bases au sens de LEWIS sont des molécules dans lesquelles un élément des groupes 5 ou 6 possède un doublet libre (amines ; éthers ; amides ; cétones), des ions négatifs (halogénures ; hydroxydes ; alkoxydes ; sulfures, carbanions) et des oléfines ou des carbures aromatiques.

L'analyse conformationnelle des édifices macromoléculaires conduit à préciser un point de la théorie de LEWIS et à introduire la notion de molécule ou de "fonction ampholyte généralisée" caractérisée par l'existence simultanée d'un site basique au sens de LEWIS et d'un hydrogène protonisable.

1.2 - LES MOLECULES POLAIRES : ORIGINE, INTERACTIONS.

La polarité des molécules a une triple origine :

- La répartition asymétrique des électrons (4)
- L'inégalité des orbitales électroniques (5)
- L'existence d'un dipole atomique

La nature des interactions dipolaires a été déterminée par KEESOM (6) et DEBYE (7). Le premier a calculé l'énergie moyenne d'interaction E_K entre des particules distantes de r et qui possèdent un moment dipolaire μ :

$$E_K = -\frac{2}{3}\frac{1}{r^6}\frac{\mu^4}{kT}$$

le second a précisé cette expression en faisant intervenir un terme additif E_0 représentant l'énergie d'interaction due à la polarisabilité des deux particules

$$E_0 = -\frac{2\alpha\,\mu^2}{r^6}$$

1.3 - LES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES

Nous allons étudier successivement les complexes par échange d'électrons et les associations par liaison hydrogène.

1.3.1 - Les complexes par échange d'électrons.

Les associations moléculaires formées par échange d'électrons se divisent en deux groupes suivant que le doublet fourni par le donneur ainsi que la configuration incomplète de l'accepteur sont présents ou non dans la structure des composants à leur état fondamental. Le premier cas correspond à une réaction acide base au sens généralisé de LEWIS, le second à des complexes par transfert de charge et à des complexes σ.

A - Complexes acide-base (de LEWIS) (8)

L'origine des complexes acide-base de LEWIS se trouve dans la formation d'une orbitale moléculaire occupée par la paire d'électrons du donneur et provenant du chevauchement des orbitales atomiques des deux éléments responsables de l'association. Les composés d'addition entre des molécules organiques possédant un doublet libre et le trifluorure de bore ou le trichlorure d'aluminium en sont des exemples caractéristiques. Leur énergie de liaison est élevée.

B - Complexes par transfert de charge (complexes π) (9, 10, 11, 13).

Les complexes par transfert de charge correspondent au cas où la configuration de l'accepteur avec une structure à sextet et celle du donneur avec

un doublet libre n'existent que dans un état excité (9). Ils peuvent être représentés par les hybrides de résonance :

$$A + B \; ; \; \underset{(a)}{A\text{----}B} \; ; \; \underset{(b)}{A^+ \quad B^-}$$

a) Liaison par interactions électrostatiques (dipole-dipole ; dipole-dipole induit ; forces de London).

b) Liaison covalente entre particules ayant subi un transfert de charge. La paire d'électrons qui a participé à la liaison covalente est fournie par plusieurs atomes de A ; elle est de même partagée entre plusieurs atomes de B.

L'existence de la forme ionique A^+----B^- a été confirmée expérimentalement par l'étude infra-rouge du complexe (12).

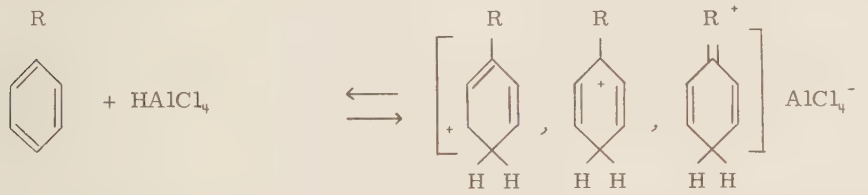
(a) (b)

dont la formation s'accompagne de l'apparition d'une bande Cl - Cl due à la contribution croissante de la structure (b) dans laquelle les deux atomes de chlore sont différenciés.

Les énergies de liaison sont généralement faibles. Elles varient de - 0, 4 kcal/mole (benzène, s-trinitrobenzène) à - 3, 0 kcal/mole (2-naphtylamine, s-trinitrobenzène)

C - Les complexes σ (14, 15)

Les complexes σ sont formés à partir d'un accepteur possédant dans l'état fondamental une lacune électronique et d'un donneur possédant un doublet libre uniquement dans un état excité. Les composés d'addition carbures aromatiques - acide chlorhydrique - chlorure d'aluminium ont été les plus étudiés. L'accepteur est alors l'ion H^+.



Les complexes σ sont caractérisés par une liaison σ entre l'accepteur et un atome bien défini du donneur. Dans l'exemple précédent le transfert du proton a été décelé par échange isotopique (14).

A l'inverse des complexes à transfert de charge, les complexes σ sont colorés, ionisés et conducteurs.

Pour H. C. BROWN et J. D. BRADY (14), la formation d'un complexe π correspond à une faible pénétration d'un réactif relativement peu électrophile dans le nuage des électrons. Au contraire la formation d'un complexe σ requiert un réactif nettement électrophile (existence d'une lacune), s'accompagne d'une distorsion considérable du nuage électronique et nécessite une énergie d'activation notable. Cette barrière d'énergie justifie la distinction des complexes π et σ.

1.3.2 - Les associations par liaison hydrogène

Selon MAGAT (16), il y a liaison hydrogène entre un groupement fonctionnel AH et un atome B, dans la même molécule ou dans deux molécules différentes lorsque les deux atomes électronégatifs A et B ont des rayons suffisamment petits pour que les lois électromagnétiques valables à grande distance cessent d'être applicables. En dépit de techniques expérimentales sensibles permettant d'en déceler l'existence et de méthodes précises pour en mesurer l'énergie, la nature de la liaison hydrogène reste malconnue. L'étude théorique s'est généralement limitée à l'analyse de quelques effets se retrouvant dans la plupart des associations par liaison hydrogène.

A - Interactions électrostatiques

La première interprétation de la liaison hydrogène a fait appel à des interactions dipolaires. PAULING justifia ce point de vue en considérant que l'unique orbitale de l'hydrogène lui interdit de prendre part à plus d'une liaison covalente. Cette conception électrostatique permit à BAUER et MAGAT (17) ainsi qu'à LENNARD-JONES et POPPLE (18) d'effectuer un calcul complet de la structure de l'eau fondé sur l'évaluation des interactions s'exerçant entre le dipole le long de la liaison O_A-H et celui de la molécule H - O_B - H dirigé dans le sens de O_A (fig. 1-1).

(fig. 1.1)

Cette description purement électrostatique présente l'inconvénient de ne pas rendre compte de l'absence de corrélation entre la force de la liaison hydrogène et le moment dipolaire de l'accepteur de proton, et de pas interpréter l'intensité de la bande de valence du groupement donneur (10-19).

B - Effets de délocalisation

Une seconde façon d'aborder la liaison hydrogène consiste à établir les contributions respectives des différents hybrides susceptibles de participer à une association A - H----B.

A - H----B (a) liaison covalente A H

A^--- H^+----B (b) liaison ionique

A^+-- H^-----B (c) liaison ionique

A^- H——B^+ (d) liaison covalente avec transfert de charge

A H^- B^+ (e) liaison ionique avec transfert de charge.

Les trois premières formes correspondent aux interactions électrostatiques ; les deux dernières aux effets de délocalisation. Compte tenu des électronégativités des atomes d'azote (3) et d'oxygène (3,5) la participation des structures covalentes avec transfert de charge (d) et (e) offre une explication plausible de la stabilité croissante des associations dans le sens :

C - Forces de "dispersion"

Les forces de dispersion ou forces de London trouvent leur origine dans le fait qu'à chaque instant la répartition électronique n'a pas une symétrie sphérique. Il en résulte des dipoles instantanés pouvant réagir les uns sur les autres. Vraisemblablement les nuages électroniques des atomes A et B interviennent dans la liaison hydrogène par l'intermédiaire des forces de dispersion. Cette influence est notable dans le cas de liaisons fortes et courtes (20, 21, 22).

D - Forces de répulsions

Les forces répulsives caractéristiques des interactions à très courte distance sont destinées à équilibrer les forces attractives.

COULSON (23) a estimé la contribution énergétique de ces quatre effets.

En règle générale on peut prévoir que la force d'une liaison hydrogène croit avec :

- la polarité de la liaison A - H dans A - H----B
- le caractère électrodonneur de B
- la stabilité de la structure polaire A - H----B dépendant des électronégativités relatives de A et de B.

Au point de vue chimique la liaison hydrogène présente quelques caractères particuliers.

a) Elle conduit à des édifices géométriquement déterminés parfois isolables par cristallisation (acides aliphatiques, complexe acétone chloroforme).

b) Les associations moléculaires obéissent à la loi d'action de masse. La valeur des constantes d'équilibre permet de prévoir le sens des échanges quand plusieurs groupes donneurs et accepteurs sont en présence.

c) La formation d'une liaison hydrogène s'accompagne d'une faible variation d'enthalpie. Les équilibres sont modifiés par les facteurs extérieurs (pression-température). En particulier les solvants jouent un rôle prépondérant dans la mesure où les énergies solvant-soluté sont parfois du même ordre de grandeur que celles des liaisons hydrogène entre solutés.

1.4 - LES POLYBASES GENERALISEES

1.4.1 - Définitions

Le terme de *polymère polaire* a été attribué à des espèces chimiques macromoléculaires non ionisables dont le motif monomère possède une ou plusieurs fonctions présentant une distribution électrique dissymétrique liée à la présence d'atomes d'électronégativité très différente (Alcools, amides, éthers).

Nous désignerons par *polyampholytes* les polymères polaires caractérisés par la présence simultanée d'atomes électronégatifs et d'atomes d'hydrogène légèrement protonisés. Les polyampholytes, tels que les polyalcools et les polyamides, sont le siège d'un grand nombre de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires qui sont à l'origine de leur ténacité mécanique et de leur faible solubilité.

Enfin nous définirons par *polybases généralisées* ou *polybases de LEWIS* des macromolécules contenant des hétéroatomes électronégatifs sans présenter d'atomes d'hydrogène à caractère actif marqué. Les polybases de LEWIS sont donc dépourvues de liaisons hydrogène intramoléculaires et les sites basiques conservent toute leur affinité acceptrice envers d'éventuels donneurs de protons extérieurs.

1.4.2 - Etudes physicochimiques

Les études physicochimiques relatives aux associations acide-polybase généralisée se sont généralement limitées à l'observation de leur précipitation en milieu acide et à des investigations spectroscopiques.

A - Coacervation et redissolution

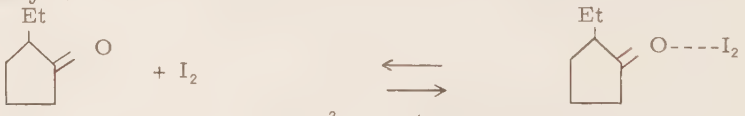
Précisant le travail de GUTTMAN et HIGUCHI (26), SEBILLE (1) a montré que l'addition d'acides ou de phénols à une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone entraine l'apparition d'un coacervat ou d'un précipité qui disparaît quand le donneur de proton a été ajouté en quantité suffisante. A mesure que la concentration C de l'acide augmente, les liaisons eau-polymère sont détruites au profit de liaisons acide-polymère. Pour une valeur C_o de C le polymère n'est plus solvaté et précipite. Pour une concentration $C_1 > C_o$ tous les sites basiques sont saturés par des molécules d'acide et le polymère redevient soluble.

B - Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie U.V. et I.R. permet de suivre quantitativement l'évolution d'un complexe dans un système ternaire et de préciser la nature des interactions.

Cette méthode s'applique mal aux polymères en raison de leur insolubilité dans les solvants transparents aux rayonnements. On est alors réduit à étudier les interactions sur des modèles de bas poids moléculaire rappelant au mieux la structure des polymères.

J. NEEL et B. SEBILLE (27) ont montré qu'en solution aqueuse l'association P.V.P.-iode est due à la fixation de l'ion I_3^- sur le polymère. Ils ont mesuré la constante de dissociation dans le tétrachlorure de carbone du complexe I_2 - éthylpyrrolidone et vérifié que la fixation de l'iode se fait sur le carbonyle.



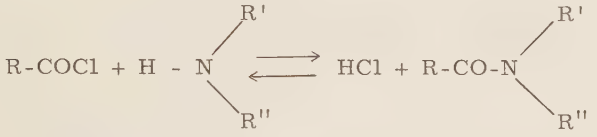
$k_1 = 11,1 \cdot 10^{-2}$ mole/l

En généralisant à la polyvinylpyrrolidone les résultats qualitatifs obtenus par I.R. sur l'éthylpyrrolidone, B. SEBILLE (1) a montré que la coacervation des systèmes P.V.P.-eau-acides ou phénols, correspond à la formation d'une liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle ou carboxyle et le carbonyle de la polyvinylpyrrolidone.

2 - PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE QUELQUES POLYACRYLAMIDES N - DISUBSTITUÉS

2.1 - PREPARATION DES MONOMERES ET DE QUELQUES PROPIONAMIDES.

La réaction de SCHOTTEN-BAUMAN



nous a permis de préparer les acrylamides et les propionamides suivants :

Acrylomorpholide $CH_2 = CH-CO-N$ (morpholine)

Acrylopyrrolidide $CH_2 = CH-CO-N$ (pyrrolidine)

Acrylopipéridide $CH_2 = CH-CO-N$ (pipéridine)

Acrylopyrazole $CH_2 = CH-CO-N$ (pyrazole)

Diacrylopipérazide $CH_2 = CH-CO-N$ (pipérazine) $N-CO-CH = CH_2$

Propionomorpholide CH_3-CH_2-CO-N (morpholine)

Propionopyrrolidide CH_3-CH_2-CO-N (pyrrolidine)

Propionopipéridide CH_3-CH_2-CO-N (pipéridine)

Les trois premiers de ces amides ont déjà été décrits par ELLES (28-29).

2.1.1 - Obtention et purification des produits de départ

A - Amines

Les produits commerciaux purs sont séchés sur potasse puis distillés.

B - Chlorures d'acides

Le chlorure d'acryle est préparé selon la méthode de STEMPEL (30) qui présente l'avantage de conduire directement à un produit pur.

$$CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + 2\ C_6H_5-COCl \longrightarrow HCl + C_6H_5-COO-CO-C_6H_5 + CH_2=CH-CO-Cl$$

L'élimination constante par distillation du chlorure d'acryle formé déplace l'équilibre vers la droite jusqu'à épuisement complet des réactifs. Les rendements sont compris entre 65 % et 75 %.

2.1.2 - Préparation des acrylamides et des propionamides

A - Acrylomorpholide

Dans un tricol de 3 litres équipé d'un thermomètre, d'une bonne agitation et d'une ampoule à brome, sont versés 91 g (1 mole) de chlorure d'acryle, 400 ml de benzène et 0,2 g d'hydroquinone. On ajoute goutte à goutte le mélange de : 87 g (1 mole) de morpholine, 101 g (1 mole) de triéthylamine et 400 ml de benzène. On refroidit avec un bain de glace et on veille à ce que la température ne dépasse pas 14-15°. On laisse reposer pendant une nuit et on filtre. On obtient une solution plus ou moins colorée en brun. Lorsque la température a été bien contrôlée, cette solution est jaune clair. On évapore le benzène, puis on distille le résidu sous pression réduite en présence d'hydroquinone. Sous 0,7 mm Hg on recueille ce qui passe à partir de 96°. Le rendement est de l'ordre de 50 %. Le produit brut est séché sur potasse, puis distillé avec une colonne garnie d'un remplissage métallique.

Constantes physiques.

$Eb_{0,6} = 86°$ $\qquad n_0^{25} = 1,509$ (7)

$Eb_{16} = 134$ $\qquad D_4^{25} = 1,114$ (3)

B - Autres amides

Le même procédé a permis de préparer les autres acrylamides ainsi que les propionamides.

Acrylopyrrolidide	$Eb_{1,2} = 85$	$n_{25}^{D} = 1,503$ (0)
Acrylopipéridide	$Eb_{0,9} = 59°$	$n_{25}^{D} = 1,504$ (8)
Acrylopyrazole	$E_{0,2} = 32°$	$n_{25}^{D} = 1,516$ (0)
Diacrylopipérazide	$F = 95°$	
Propionomorpholide	$Eb_{0,5} = 81°$	$n_{25}^{D} = 1,479$ (0)
	$D_4^{25} = 1,074$ (5)	

Propionopipéridide $Eb_{0,5} = 70°$ $n^{D}_{25} = 1,476$ (0)

$D^{25}_{4} = 0,979$ (3)

Propionopyrrolidide $Eb_{0,25} = 68°$ $n^{D}_{25} = 1,4723$

$D^{25}_{4} = 0,994$ (2)

2.2 - POLYMERISATION RADICALAIRE D'ACRYLAMIDES N-DISUBSTITUES.

2.2.1 - Généralités

L'amorçage de polymérisations radicalaires de monomères vinyliques ou acryliques peut être effectué par de nombreuses méthodes. Les plus courantes sont :

- L'amorçage thermique qui présente l'inconvénient de provoquer des réactions de polymérisation difficiles à contrôler et parfois violentes entraînant une dégradation partielle des polymères.

- L'amorçage photochimique souvent utilisé pour préparer des produits très purs mais s'accompagnant parfois de réactions secondaires qui conduisent à des polymères réticulés. C'est le cas par exemple des acrylamides N-disubstitués.

- L'amorçage catalytique dû à la décomposition d'un composé susceptible de libérer des radicaux libres. Les agents d'amorçage radicalaires sont des peroxydes et hydroperoxydes organiques ou minéraux, des composés azoïques ou des systèmes Red-Ox.

Les polymérisations radicalaires initiées par des catalyseurs azoïques ou peroxydiques dans les conditions usuelles de température et de pression conduisent toujours à des polymères atactiques. L'analyse de modèles montre cependant que l'encombrement stérique des substituants est favorable à une addition syndiotactique. La confirmation expérimentale de cette proposition se trouve dans une étude par résonance magnétique nucléaire du polyméthacrylate de méthyle dans laquelle BOVEY (34) vérifia qu'un abaissement de température oriente la stéréorégularité dans le sens de la syndiotacticité FORDHAM, Mc. CAIN et ALEXANDER (35) arrivèrent à la même conclusion dans le cas d'acétates de vinyle halogénés bien que dans ce cas la stéréorégularité soit due à des forces électrostatiques de répulsion.

2.2.2 - Polymérisations radicalaires d'acrylamides N-disubstitués.

L'homopolymérisation des acrylamides N-disubstitués a fait l'objet d'un petit nombre d'études (36, 37, 38, 39, 40).

Jean ELLES (28) a étudié en détail les conditions de polymérisation de l'acrylomorpholide et de l'acrylopipéridide. Il s'avère :

- que l'initiation photochimique conduit à des polymères réticulés insolubles.

- que l'initiation thermique est suivie d'une polymérisation violente aboutissant à un polymère partiellement ou totalement insoluble.

- que la polymérisation en solution initiée par des catalyseurs radicalaires conduit à des polymères solubles. Les initiateurs peroxydiques colorent les résines. Ce n'est pas le cas des catalyseurs azoïques.

Nous allons décrire quelques homopolymérisations radicalaires. Nous indiquerons ensuite la préparation de résines insolubles par copolymérisation avec le diacrylopipérazide.

2.2.2 - Etude expérimentale

A - Polymérisation de l'acrylomorpholide

La polymérisation a été effectuée dans le diméthylformamide et dans l'eau. Nous avons mesuré la contraction qui accompagne la polymérisation en solution aqueuse.

Polymérisation dans le diméthylformamide.

Un tricol de 500 ml muni d'une entrée d'azote, d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre est placé dans un bain thermostaté à 60°. Un dispositif permet de maintenir un vide partiel de 4 à 5 cm de mercure à l'intérieur du tricol. On introduit 200 ml de diméthylformamide et 56 g de monomère. On fait barboter un courant d'azote. Quand la température est stabilisée à 60°, on introduit par l'ampoule à brome une solution de 0,28 g d'azobisisobutyronitrile (ABN) dissous dans 10 ml de DMF. On laisse polymériser pendant 15 à 16 heures. On obtient alors une solution visqueuse parfois légèrement colorée en jaune. La solution est versée dans 1200 ml de méthanol. On recueille un gel blanc qui est essoré puis séché sous vide. Taux de conversion 90° à 97 % $[\eta]_{NaCl\ 0,1N}$ du produit brut : 30,8 cm^3/g.

Polymérisation dans l'eau - Mesure de la contraction accompagnant la polymérisation.

Une expérience analogue a été réalisée à plus petite échelle et sous pression atmosphérique dans un tricol de 100 ml placé dans un bain thermostaté à 25° (4,2 g de monomère ; 40 ml H_2O ; 0,02 g d'acide 4,4'-azobis 4-cyanopentanoïque).

La polymérisation de l'acrylomorpholide en solution aqueuse s'accompagne d'une forte contraction due à ce que le volume molaire partiel du monomère en solution est supérieur au volume molaire partiel de la même molécule incorporée dans une chaine de polymère. DAINTON (57) a étudié le même phénomène dans le cas de l'acrylamide. Il montra par des mesures dilatométriques que la contraction est de 15,7 ± 0,75 cm^3/mole.

La polymérisation est effectuée dans un dilatomètre jaugé de 50 ml environ et muni d'un capilaire de 2 mm de diamètre et 40 cm^3 de hauteur. Le catalyseur AZCX étant peu soluble dans l'eau on en dissout environ 0,10 g (2 % en poids par rapport au monomère) dans 4 ml de méthanol Cette solution est introduite dans le dilatomètre à l'aide d'une seringue et d'un long capilaire métallique. On introduit ensuite de la même façon une solution aqueuse à 10 % en poids de monomère. Le dilatomètre est placé dans un bac thermostaté à 25 ± 0,5°C. Après une période d'induction plus ou moins longue, la polymérisation commence et dure environ 10 h. Le taux de conversion est déterminé en mesurant par bromatométrie l'insaturation résiduelle de la solution de polymère. Il est pratiquement égal à 1. Pour 5 essais consécutifs nous avons trouvé que la contraction (cm^3/mole polymérisée) est égale à : 15,3 ; 14,5 ; 13,1 ; 14,4 ; 14,4 soit en moyenne 14,7 ± 0,6 cm^3/mole.

Nous retrouvons une valeur très voisine de celle obtenue pour l'acrylamide.

B - Polymérisation des autres acrylamides

La polymérisation en solution dans le diméthylformamide a conduit aux polyacrylopyrrolidide, polyacrylopyrazole et au polyacrylopipéridide. Les solutions des deux premiers sont précipitées par l'éther éthylique, celle du polyacrylopipéridide par l'eau. Les taux de conversion ont été respectivement de 84,5 %, 81,5 % et 93,5 %.

C - Copolymérisation avec le diacrylopipérazide.

Les acrylopyrrolidide et acrylomorpholidide ont été copolymérisés avec le diacrylopipérazide (5%) dans le diméthylformamide à 60°. On recueille un volumineux précipité dont la fraction soluble est extraite par l'eau au soxhlet. Dans les deux cas, la fraction soluble représente 70 % du copolymère initial.

2.3 - POLYMERISATION ANIONIQUE D'ACRYLAMIDES N-DISUBSTITUES.

2.3.1 - Généralités

"On appelle polymérisation anionique une réaction de polymérisation dans laquelle l'extrémité en croissance de la macromolécule porte une charge moins ou est polarisée négativement" (41). Cette polarisation résulte de la présence d'une liaison à caractère ionique plus ou moins marqué avec un atome électronégatif.

Les initiateurs de polymérisation anionique sont entre autres des métaux alcalins et des dérivés organométalliques.

Les polymérisations initiées par des organométalliques dans des solvants non polaires et à basses températures conduisent à des polymères stéréoréguliers.

Le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé, mais les auteurs s'accordent pour considérer que le cation (Li^+) par exemple est le siège d'une solvatation intramoléculaire. La stéréospécificité serait alors assurée par une addition avec rétention de configuration, l'ion Li^+ déterminant la position de chaque motif par rapport au précédent.

Parmi les initiateurs possibles, notre choix s'est porté sur le phényllithium. Cet organométallique présente l'aventage d'être d'une manipulation facile et de conduire à des degrés de polymérisation élevés (45). La littérature signale peu de cas où le phényl-lithium ait servi d'initiateur anionique. Un brevet anglais (46) décrit la préparation d'un copolymère séquencé styrolène-chlorure de vinyle. L'influence du solvant sur le degré de polymérisation du styrrolène (48) et de l'isoprène (47) a fait l'objet d'une étude détaillée.

2.3.2 - Etude expérimentale

L'acrylomorpholide et l'acrylopipéridide sont polymérisés à -40° dans le toluène. Les fractions amorphes des polyacrylomorpholide et polyacrylopipéridide sont extraites respectivement par le diméthylformamide et le toluène qui sont de bons solvants pour les mêmes polymères obtenus par voie radicalaires.

A - Préparation du catalyseur

Le phényllithium est préparé en faisant réagir une solution éthérée de bromobenzène sur des copeaux de lithium (55). La réaction a lieu dans un

réacteur de forme haute permettant une bonne décantation du bromure de lithium et des impuretés insolubles. Avant chaque utilisation du catalyseur, le titre de la solution éthérée est vérifié par acidimétrie.

B - Polymérisation d'acrylomorpholide

Dans un réacteur de 1,5 l muni d'une forte agitation, d'une entrée azote et d'un thermomètre, on introduit 55 g (0,39 mole) de monomère et 700 ml de toluène anhydre. On fait barboter un courant d'azote pendant 30 minutes et on refroidit la solution de monomère à l'aide du mélange réfrigérant carboglace-méthanol. Lorsque la température est stabilisée à -40°, on introduit avec une seringue 50 ml de solution éthérée de phényllithium 5,25. 10^{-1}N (3 injections successives à une heure d'intervalle) - Après quelques heures de repos à température ambiante on recueille un abondant précipité blanc qui est décanté, lavé à l'éther puis à l'éthanol jusqu'à élimination complète de toute trace de bromure de lithium dans les eaux de lavage. Poids de polymère : 43 g - Taux de conversion 78 %.

Extraction

Les échantillons bruts de polyacrylomorpholide sont extraits par le diméthylformamide au soxhlet sous atmosphère d'azote pendant 6 jours. (On a vérifié qu'au bout de 6 jours tout le polyacrylomorpholide soluble est extrait par le diméthylformamide). La fraction insoluble représente 55 à 60 % du poids de polymère brut. La fraction soluble dans le diméthylformamide est précipitée par l'éther.

C - Polymérisation de l'acrylopipéridide.

Les conditions sont analogues aux précédentes. Le précipité obtenu est abondamment lavé à l'eau jusqu'à élimination de toute trace de bromure de lithium. Taux de conversion : 95 %.

Les échantillons de polyacrylopipéridide sont extraits au soxhlet par le toluène. La fraction insoluble représente 60 % du polymère brut. La fraction soluble est reprécipitée par l'éther éthylique.

2.4 - CARACTERISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES POLYMERES

Dans cette étude de quelques propriétés physico-chimiques, nous nous sommes efforcés de différencier le comportement des polyacrylomorpholide et pipéridide préparés par voie radicalaire et ionique. Une étude viscosimétrique nous a permis de préciser l'ordre de grandeur des masses moléculaires obtenues par les deux méthodes.

2.4.1 - Solubilités

Comme on pouvait le prévoir, les quatre polybases généralisées sont solubles dans les solvants donneurs de protons et insolubles dans les accepteurs de protons. La solubilité du polyacrylopyrrolidide diminue avec une augmentation de température. A partir de 40°, les solutions aqueuses se troublent. Le phénomène n'est pas exceptionnel. WALLES et TOUSSIGNANT (56) ont observé que les poly N-vinyl 4-méthyl oxazolidone et poly N-vinyl 5-méthyl oxazolidone deviennent insolubles dans l'eau au-dessus de 40°. De même, le domaine d'hydrosolubilité du poly N-vinyl 5-éthyl oxazolidone ne s'étend qu'entre 0° et 4°. Ce comportement inhabituel trouve son interprétation dans la rupture des liaisons hydrogène eau-polymère due à un accroissement de l'agitation thermique.

Comme l'avaient déjà remarqué BUTLER et THOMAS (53), la polymérisation anionique conduit à des polymères peu solubles.

2.4.2 - Viscosités

Les polyacrylopyrrolidide, polyacrylopipéridide et polyacrylopyrazole ont un comportement viscosimétrique régulier. Par contre, la viscosité spécifique d'une solution aqueuse de polyacrylomorpholide augmente pour de faibles concentrations en polymère ; ce phénomène disparaît quand on augmente la force ionique de la solution en ajoutant de petites quantités de chlorure de sodium. Cette anomalie, caractéristique des polyélectrolytes, n'est signalée chez aucun autre polyacrylamide N disubstitué.

Le tableau 2-1 regroupe les caractéristiques viscosimétriques de tous les polymères étudiés dans ce travail.

Tableau 2-1

Polymère	Polymérisation	Solvant	$[\eta]_{25°}$ en cm^3/g
Polyacrylomorpholide	Radicalaire en solution dans le diméthyl formamide à 60°	eau + NaCl(O, IN)	53, 6
	Radicalaire en solution dans l'eau à 25°	eau + NaCl(O, IN)	378
	Anionique - fraction insoluble dans le diméthylformamide.	Acide formique	57, 0
	Anionique - fraction soluble dans le diméthyl formamide	Acide formique	23, 0
Polyacrylopipéridide	Radicalaire en solution dans le diméthyl formamide à 60°	Acide formique	56
	Anionique - fraction insoluble dans le toluène	Acide formique	59
	Anionique - fraction soluble dans le toluène	Acide formique	8, 0
Polyacrylopyrrolidide	Radicalaire en solution dans le diméthyl formamide à 60°	Eau	26, 8
Polyacrylopyrazole	Radicalaire en solution dans le diméthyl formamide à 60°	Diméthylformamide	27

2.4.3 - Température de fusion. Température de transition

La fusion des polyacrylamides étant difficile à observer au microscope à platine chauffante, nous avons noté la température à laquelle les polymères commencent à coller sur la plaque d'un banc Kofler.

	Polymérisation radicalaire	Polymérisation ionique	
		fraction insoluble	fraction soluble
Polyacrylo-morpholide	205°	> 350° s'oxyde à partir de 250°	180°
Polyacrylo-pipéridide	170°	> 350° s'oxyde à partir de 250°	170°-180°
Polyacrylo-pyrrolidide	185°		
Polyacrylo-pyrazole	130°		

La polymérisation ionique confère aux polyacrylomorpholide et pipéridide une température de fusion considérablement plus élevée. Le même phénomène fut observé par BUTLER et THOMAS (53) sur d'autres polyacrylamides N-disubstitués.

Les températures de transition des polyacrylomorpholide et polyacrylopipéridide radicalaire et anionique ont été mesurées par analyse thermique différentielle.

	Polymérisation	Température de transition
P. A. M.	Radicalaire	46°
	Ionique	59°
P. A. P	Radicalaire	52°
	Ionique	64°

2.4.4 - Rayons X

Les clichés D. S. du P. A. M. et du P. A. P. préparés par voie radicalaire correspondent à des polymères totalement amorphes. Les mêmes polymères préparés par voie ionique donnent un cliché présentant trois anneaux de diffraction bien délimités attribuables à une certaine cristallinité.

2.4.5 - Spectres I. R.

Les polyacrylomorpholide et pipéridide étant très filmogènes, nous avons comparé les spectres I. R. obtenus à partir de films de polymères amorphes ou cristallins. L'existence de zones cristallines s'accompagne de quelques modifications dans la région des vibrations de déformations (7, 5 à 11 μ). Peu marquées dans le cas du polyacrylomorpholide, ces différences deviennent significatives dans le cas du polyacrylopipéridide.

CONCLUSIONS

Par action du chlorure d'acryle sur des amines secondaires cycliques, nous avons préparé une série d'acryl-amides N-disubstitués. La polymérisation radicalaire de ces monomères conduit à des polymères à bas points de fusion, solubles dans de nombreux solvants donneurs de protons ; la polymérisation anionique initiée par le phényllithium dans un solvant inerte conduit à des polymères moins solubles, mais possédant des températures de fusion élevées. Cette différence de comportement caractérise les polymères acryliques préparés par voie ionique et s'explique par la présence de zones cristallines mises en évidence par Rayons X.

3 - ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DU POUVOIR ACCEPTEUR DE QUELQUES AMIDES SUBSTITUÉS

Parmi les différentes techniques utilisées dans l'étude de la liaison hydrogène, la spectroscopie infrarouge occupe une place de choix. Elle permet de détecter la liaison, d'en mesurer les caractéristiques thermodynamiques et de préciser la nature des sites donneurs et accepteurs. La mise en oeuvre de cette technique dans le cas des polymères polaires se heurte à de nombreuses difficultés dues à leur insolubilité quasi générale dans des solvants inertes transparents au rayonnement infrarouge. Pour déterminer l'affinité des donneurs de protons vis-à-vis des groupes accepteurs situés sur le motif de répétition des polyacrylamides N-disubstitués, nous avons préparé des modèles simples qui rappellent au mieux la structure des polymères. Notre choix s'est porté sur les propionamides dont nous venons de décrire la synthèse. Les intéractions amides-phénols étant peu étudiées, nous avons étendu cette analyse à d'autres amides substitués.

Les caractéristiques thermodynamiques des associations suivantes font l'objet du présent chapitre.

N-diméthylacétamide (a)	Phénol (a)
N-diméthyl propionamide (a)	Phénol (a)
N-Méthyl pyrrolidone (a)	Phénol (a)
N-Ethyl pyrrolidone (b)	Phénol (a)
Propionomorpholide (c)	Phénol (a)
Propionopyrrolidide (c)	Phénol (a)
Propionopipéridide (c)	Phénol (a)
N-méthyl pyrrolidone (a)	Parachlorophénol (a)
N-méthyl pyrrolidone (a)	Diméthyl 2-6 parachlore phénol (a)

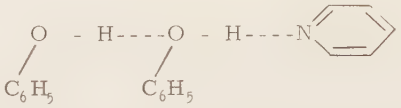
(a) Produits commerciaux rectifiés

(b) Obtenu par hydrogénation catalytique de la N-vinylpyrrolidone [1]

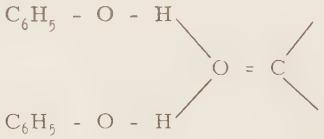
(c) Prépération décrite chapitre 2.

3.1 - CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR DE PROTON

En solution diluée l'existence de complexes 1-1 formés par l'association d'une molécule de donneur et d'une molécule d'accepteur est généralement acceptée. Toutefois, cette hypothèse ne suffit pas toujours pour rendre compte des phénomènes expérimentaux. On est alors amené à introduire des complexes formés d'une molécule d'accepteur et de deux ou plusieurs molécules de donneur. Dans le cas des associations en solutions diluées phénols-amines tertiaires, GRAMSTAD (58) suppose que plusieurs molécules de phénol peuvent s'associer à une molécule de pyridine pour donner une structure linéaire.



Se plaçant dans des conditions expérimentales différentes LASCOMBE (59) montra que deux molécules de phénol peuvent se fixer sur le carbonyle des cétones.



Quelle que soit la structure de ces complexes, nous pouvons définir une constante d'équilibre pour chacun d'eux et en déduire leurs caractéristiques thermodynamiques. Nous étudierons d'abord les complexes 1-1 ; nous envisagerons ensuite le cas des complexes 1-2 où une molécule d'accepteur est liée à deux molécules de donneur.

3.1.1 - Les complexes 1-1

Lors de la formation d'une liaison hydrogène entre un donneur de proton D et un accepteur A conduisant à la formation d'un complexe C, nous sommes en présence de l'équilibre :

$$D + A \rightleftharpoons C$$

La constante de cet équilibre s'écrit en fonction des fractions molaires x_D, x_A, x_C et des coefficients d'activité γ_D, γ_A et γ_C des différents constituants à l'équilibre.

$$k_1 = \frac{x_C}{x_A . x_D} \frac{\gamma_C}{\gamma_D . \gamma_A}$$

Nous nous limiterons à l'étude des solutions associées très diluées et nous choisirons un état de référence tel que les coefficients d'activité des différents constituants aient la valeur 1 pour des solutions infiniment diluées.

$$\lim [\gamma_i]_{x_i \to 0} = 1$$

Dans l'intervalle des concentrations utilisées, nous pouvons considérer que les coefficients d'activité conservent pratiquement la même valeur 1 et l'expression de la constante d'équilibre en solution très diluée devient :

$$k_1 = \frac{x_c}{x_A \cdot x_D}$$

La variation de la constante k_1 en fonction de la température permet de déterminer l'enthalpie libre ΔG_1°, l'enthalpie ΔH_1° et l'entropie ΔS_1° de formation du complexe

$$\Delta G_1^\circ = - RT \text{ Log } k_1$$

$$\Delta H_1^\circ = - R \frac{d \text{ Log } k_1}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

$$\Delta S_1^\circ = \frac{\Delta H_1^\circ - \Delta G_1^\circ}{T}$$

Par suite du choix du système de référence, les variations des fonctions d'état précédentes caractérisent l'association du donneur et de l'accepteur considérés dans un état pur hypothétique où ils conservent les propriétés qu'ils avaient à l'état infiniment dilué (60). Dans cet état hypothétique un donneur comme le phénol n'est pas auto-associé.

3.1.2 - Les complexes 1-2

Si les associations intermoléculaires ne se limitent pas à la formation d'un complexe 1-1, il est nécessaire de tenir compte de la coexistence des deux équilibres.

$$A + D \rightleftharpoons A\,D \qquad k_1 = \frac{(AD)}{(A) \cdot (D)}$$

$$A\,D + D \rightleftharpoons A\,D_2 \qquad k_2 = \frac{(A\,D_2)}{(AD) \cdot (D)}$$

x_{c_1} et x_{c_2} étant les concentrations respectives de AD et AD_2 on peut écrire avec les hypothèses du paragraphe précédent :

$$k_1 = \frac{x_{c_1}}{x_A \cdot x_D} \qquad k = \frac{x_{c_2}}{x_{c_1} \cdot x_D}$$

3.2 - PRINCIPE DE L'ETUDE QUANTITATIVE DES ASSOCIATIONS PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

3.2.1 - Comportement spectroscopique du mélange donneur-accepteur.

Un donneur de protons tel que le phénol, en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, possède une bande fine située à 3600 cm^{-1} due à la vibration de valence du vibrateur OH. L'addition d'un accepteur de protons

provoque la diminution de l'intensité de cette bande fine et l'apparition d'une nouvelle bande large vers les fréquences plus basses (3250 cm^{-1} dans le cas des amides disubstitués). La bande fine ou bande libre correspond aux vibrateurs OH non perturbés ; la bande large ou bande associée aux vibrateurs OH participant à la liaison hydrogène. Pour toute modification des conditions expérimentales dans un sens favorable à l'association (température basse et concentration élevée de l'accepteur), l'intensité de la bande libre diminue et celle de la bande liée augmente.

Un étalonnage préalable de la densité optique de la bande libre en fonction de la concentration en phénol permet de doser le phénol non associé.

Perturbation du spectre de l'accepteur.

L'addition de donneur modifie de façon analogue le spectre de l'accepteur. Dans le cas d'une amide, il apparait à côté de la bande C = O libre une bande C = O associée de fréquence plus faible. La différence entre les fréquences des bandes libres et associée reste faible (23 cm^{-1} pour l'éthylpyrrolidone en présence de phénol). Souvent les bandes se superposent ce qui rend délicat le dosage de l'accepteur non complexé par simple mesure de la densité optique de la bande libre.

3.2.2 - Exploitation des résultats - Méthode de KLOTZ

Complexe 1 - 1

Le système en équilibre est défini par les équations :

$$x_A^\circ = x_A + x_C \qquad (1)$$

$$x_D^\circ = x_D + x_C \qquad (2)$$

$$k_1 = \frac{x_C}{x_A \cdot x_D} \qquad (3)$$

x_A° : fraction molaire initiale de l'accepteur

x_D° : fraction molaire initiale du donneur

x_D : fraction molaire du donneur non associé

x_A : fraction molaire de l'accepteur non associé.

Comme on connait x_A°, x_D° et que l'on mesure x_D, on peut en déduire la valeur de la constante k_1.

$$k_1 = \frac{x_D^\circ - x_D}{(x_A^\circ - x_D^\circ + x_D) \cdot x_D}$$

KLOTZ (61) a proposé une méthode graphique pour déterminer la constante k_1.

On établit, à partir des relations (1), (2), (3), l'équation (4) suivante :

$$\frac{x_A^\circ}{x_D^\circ - x_D} = 1 + \frac{1}{k_1 x_D} \qquad (4)$$

En posant :

$$Y = \frac{x_A^\circ}{x_D^\circ - x_D} \qquad \text{et} \qquad X = \frac{1}{x_D}$$

L'équation (4) devient :

$$Y = 1 + \frac{1}{k_1} X$$

La méthode de KLOTZ consiste alors à mesurer x_D pour une série de solution x_A°, x_D°. On construit la droite Y = f(X). L'inverse de la pente est égal à k_1.

Complexe 1 - 2

Le système est défini par les relations :

$$x_A^\circ = x_A + x_{C_1} + x_{C_2} \tag{1'}$$

$$x_D^\circ = x_D + x_{C_2} + 2\, x_{C_2} \tag{2'}$$

$$k_1 = \frac{x_{C_1}}{x_A \cdot x_D} \tag{3'}$$

$$k_2 = \frac{x_{C_2}}{x_{C_1} \cdot x_D} \tag{4'}$$

x_{C_1} = fraction molaire du complexe 1-1

x_{C_2} = fraction molaire du complexe 1-2

Nous sommes en présence d'un système de 4 équations à 5 inconnues k_1, k_2, x_A, x_{C_1} x_{C_2}. Il est donc impossible de déterminer par le calcul les valeurs de k_1 et k_2.

Par analogie avec la méthode de KLOTZ, on peut établir la relation :

$$\frac{x_A^\circ}{x_D^\circ - x_D} = \frac{1 + k_1 x_D + k_1 k_2 x_D^2}{k_1 x_D + 2 k_1 k_2 x_D^2}$$

Avec les mêmes notations que dans le paragraphe précédent :

$$Y = \frac{X^2 + k_1 X + k_1 k_2}{k_1 X + 2\, k_1 k_2}$$

soit :

$$Y = \frac{X}{k_1} + \frac{k_1 - 2\, k_2}{k_1} + \frac{4\, k_2^2 - k_1 k_2}{k_1 X - 2\, k_1 k_2}$$

Si X est suffisamment grand ou si $k_1 \# 4\, k_2$ le terme :

$$\frac{4\, k_2^2 - k_1 k_2}{k_1 X - 2\, k_1 k_2}$$ est négligeable

Avec cette approximation la courbe Y = f(X) devient une droite. La pente permet de déterminer k_1 et l'ordonnée à l'origine k_2.

3.3 - ETUDE EXPERIMENTALE

3.3.1 - Conditions expérimentales

Le donneur et l'accepteur sont en solution dans le tétrachlorure de carbone. Par souci de reproductibilité, nous avons toujours utilisé le même domaine de concentration.

$$1,4 \cdot 10^{-3} < x_A^\circ < 5,1 \cdot 10^{-3}$$

$$1,7 \cdot 10^{-3} < x_D^\circ < 3,9 \cdot 10^{-3}$$

x_A° et x_D° en fraction molaire

Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Perkin-Elmer 112 (simple faisceau, double passage, prisme en fluorure de lithium) équipé d'une cellule thermostatée de 2 mm d'épaisseur à faces de chlorure de sodium. La description détaillée de l'appareillage a été donnée par P. PINEAU (62). Les densités optiques de la bande OH libre du phénol ont été mesurées à -5° ; + 10° ; + 25° ; + 35°.

k_1 et k_2 sont déterminés par la méthode de KLOTZ. La précision sur k_1 est de 6 à 8 % ; les valeurs de k_2 ne représentent qu'un ordre de grandeur.

L'enthalpie ΔH° est défini à 15 % près ; l'enthalpie libre ΔG° à 3 % près ; les valeurs de ΔS° ne sont qu'un ordre de grandeur.

3.3.2 - Résultats - Comparaisons avec d'autres travaux

L'étude des complexes phénols-amides a déjà été abordée par plusieurs auteurs. Les tableaux 3-1 ; 3-2 et 3-3, regroupent les résultats trouvés dans la littérature. Les constantes sont exprimées en fraction molaire, les enthalpies et les enthalpies libres en K. cal. / mole.

Le tableau 3-4 rassemble nos résultats.

Tableau 3-1

Corps	$k^a_{25^\circ}$	$k^b_{25^\circ}$
Diméthylformamide	$53,2 \cdot 10^2$	$46,1 \cdot 10^2$

a) Le dosage du phénol libre est effectué en utilisant le rhodamine B comme indicateur (64).

b) Dosage spectroscopique du phénol libre (65).

c) Dosage spectroscopique du phénol libre (69).

Tableau 3-2

Corps	$k^{c}_{25°}$	$-\Delta H°$
$CH_3-CO-N=(CH_3)_2$	1340 ± 30	6,4 ± 0,3
$CH_3-CH_2-CO-N=(CH_3)_2$	1070 ± 20	6,4 ± 0,3
$CH_2Cl-CH_2-CO-N=(CH_3)_2$	380 ± 20	4,7 ± 0,5
$CCl_3-CH_2-CO-N=(CH_3)_2$	320 ± 30	3,8 ± 0,5

Tableau 3-3

Corps	N°	cm^{-1}	$k_{25} \times 10^{-2}$	$-\Delta H°$	$-\Delta G°$
$CH_3-CO-N(C_6H_{11})_2$	1	342	15,9	5,65	4,36
$CH_3-(CH_2)_2-CO-N(C_6H_{11})_2$	2	313	9,55	5,0	4,09
$CH_3-CH_2-CO-N(C_6H_{11})_2$	3	307	9,11	5,0	4,06
$C_6H_5CO-N(C_6H_{11})_2$	4	311	8,9	5,0	4,05
$CH_3CO-N(C_2H_5)_2$	5	340	13,8	5,15	4,32
$CH_3-(CH_2)_2CO-N(C_2H_5)_2$	6	325	10,7	5,15	4,16
$CH_3-CH_2-CO-N(C_2H_5)_2$	7	329	12,0	4,9	4,23
$C_6H_5-CO-N(C_2H_5)_2$	8	298	8,5	5,5	4,025
$CH_3-CO-N(CH_2)_5$	9	330	9,55	5,1	4,09
$CH_3-(CH_2)_2-CO-N=(CH_2)_5$	10	328	11,0	5,9	4,17
$CH_3-CH_2-CO-N-(CH_2)_5$	11	320	10,7	5,13	4,16
$C_6H_5-CO-N=(CH_2)_5$	12	306	9,1	6,1	4,06
$CH_3-CO-N=(C_6H_5)_2$	13	270	5,13	5,4	3,72
$CH_3-(CH_2)_2-CO-N=(C_6H_5)_2$	14	250	4,07	3,8	3,59
$CH_3-(CH_2)-CO-N=(C_6H_5)_2$	15	250	3,9	4,8	3,56
$C_6H_5-CO-N=(C_6H_5)_2$	16	240	3,14	3,2	3,43
$H-CO-N=(CH_3)_2$	17	292	6,75	6,4	3,89
$CH_3-N-(CH=CH)_2-C=O$	18	345	17,4	6,10	4,45
$CH_2Cl-CO-N=(C_6H_{11})_2$	19	250	3,89	5,15	3,54
$p.NO_2-C_6H_4-CO-N=(C_6H_{11})_2$	20	272	3,72	4,4	3,52
$CH_2Cl-CO-N=(C_2H_5)_2$	21	263	3,84	5,4	3,56
$p.NO_2-C_6H_4-CO-N=(C_2H_5)_2$	22	267	4,06	6,0	3,57
$CH_2Cl-CO-N=(CH_2)_5$	23	252	2,28	4,9	2,66
$p.NO_2-C_6H_4-CO-N=(CH_2)_5$	24	260	1,95	5,4	2,59

Tableau 3-4

$\Delta G°$ à 298° K $\Delta S°$ à 298° K

Accepteur / Grandeur	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$k_1 . 10^{-2}$ à − 5°	35	21	33, 3	30, 4	20	43	29	80	11, 8
$k_1 . 10^{-2}$ à + 10°	20	15, 5	11, 1	25, 0	12, 5	28	19	50	8, 0
$k_1 . 10^{-2}$ à + 25°	12, 5	10, 5	13, 0	15, 0	8, 0	18, 5	11, 5	26, 6	5, 7
$k_1 . 10^{-2}$ à + 35°	8, 8	7, 1	9, 3	10, 2	6, 25	13, 0	8, 5	2, 0	4, 0
$\Delta\nu$ cm^{-1}	340	320	345	360	290	350	320	380	290
$k_2 . 10^{-2}$ à − 5°	8, 4	4, 0	7, 25	7, 5	6	10	7, 62	6, 0	1, 4
$k_2 . 10^{-2}$ à + 10°	3, 5	2, 0	4, 4	4, 5	3, 1	5, 9	4, 2	5	0, 1
$k_2 . 10^{-2}$ à + 25°	2, 2	1, 4	2, 82	2, 7	2, 0	3, 6	2, 85	3, 3	0
$k_2 . 10^{-2}$ à + 35°	1, 32	0, 87	1, 4	2, 0	1, 25	2, 5	1, 7	3, 0	0
$\Delta H°$ Kcal/mole	−5, 1 ± 0, 3	−4, 3 + 0, 5	−5, 0 + 0, 3	−3, 9 ± 0, 5	4, 8 ± 0, 3	−4, 7 + 0, 5	−5, 3 ± 0, 3	−6, 5 + 0, 7	−3, 9 ± 0, 9
$\Delta G°$ Kcal/mole	− 4, 25	− 4, 1	− 4, 2	− 4, 3	− 3, 98	− 4, 47	− 4, 20	− 4, 67	− 3, 78
$\Delta S°$ cal/mole	− 2, 9	− 0, 7	− 2, 7	1	− 2, 75	− 0, 8	− 3, 7	− 6	− 0, 4
Donneur	10	10	10	10	10	10	10	11	12

1 N-diméthyl acétamide
2 N-diméthyl propionamide
3 N-méthyl pyrrolidone
4 N-éthyl pyrrolidone
5 Propiono morpholide
6 Propiono pyrrolidide
7 Propiono pipéridide
8 N-méthyl pyrrolidone
9 N-méthyl pyrrolidone
10 Phénol
11 P-chlorophénol
12 2-6 diméthyl 4-chlorophénol .

Le dosage du phénol libre est effectué par spectroscopie infra-rouge.

Les valeurs K_{25}, ΔH et $\Delta G°$ ont été calculées à partir de celles de $k_{20°}$ et $k_{50°}$ données par l'auteur (63).

La comparaison des résultats obtenus par divers auteurs (66, 63) sur un même système montre que la détermination des constantes d'association et, de ce fait, des enthalpies libres est reproductible alors que la dispersion des enthalpies dépasse le domaine d'incertitude. Comme, de plus, les enthalpies varient peu d'un complexe à un autre, nous avons été amené à choisir la valeur des enthalpies libres comme critère de basicité. Une telle classification nous parait mieux adaptée au reste de notre travail dans lequel intervient le nombre de molécules engagées dans des associations plutôt que l'intensité de chaque liaison. L'ordre de basicité décroissante est alors le suivant :

Propionopyrrolidide # N-éthylpyrrolidone > N-diméthylacétamide > Propionopipéridide # N-méthylpyrrolidone > N-diméthylacétamide > Propionomorpholide.

Nous avons d'autre part décelé l'existence d'un complexe AD_2 caractérisé par une constante d'association particulièrement élevée. A cet égard, le caractère accepteur des amides N-disubstitués rappelle celui de la tétraméthylurée (67).

Nous avons enfin essayé de mettre en évidence une corrélation entre $\Delta\nu$ (différence de fréquence entre la bande libre et la bande associée) et les constantes thermodynamiques. Les variations d'enthalpie, bien que faibles et souvent imprécises, ne paraissent pas reliées à $\Delta\nu$. Par contre les valeurs de $\Delta G°$ calculées à partir de nos résultats et à partir de ceux de GRAMSTAD varient régulièrement avec $\Delta\nu$. Une corrélation linéaire peut être observée quand on se limite à des structures très semblables telles que les propionopipéridide, pyrrolidide et morpholidide.

CONCLUSION

De cette étude spectroscopique nous retiendrons principalement :

- que le groupe carbonyle joue le rôle de site basique et peut être biaccepteur dans certaines conditions de concentration et de température.

- que l'enthalpie de la liaison C_6H_5OH----O = C - N < pratiquement constante pour toutes les amides, est de l'ordre de -5 Kcal/mole ; comparée à celle des autres associations par liaison hydrogène, l'enthalpie libre est particulièrement élevée.

- qu'en choisissant l'enthalpie libre comme critère, la basicité des amides décroit dans le sens : propionopyrrolidide # éthylpyrrolidone > propionopipéridide >> propionomorpholide

Dans le prochain chapitre nous nous proposons de vérifier entre autres que ces différences de basicité sont conservées lorsque les mêmes groupes amides font partie d'un édifice macromoléculaire.

4 - MANIFESTATIONS MACROSCOPIQUES DE L'AFFINITÉ DES POLYBASES DE LEWIS POUR LES RÉACTIFS ÉLECTROPHILES

Les manifestations macroscopiques des interactions polymères-donneurs de protons sont nombreuses. On peut citer par exemple : la solubilité dans les solvants à hydrogènes actifs, la modification de la teinte des solutions aqueuses iodo-iodurées en présence de polybases généralisées, l'existence d'un diagramme fermé représentatif du système ternaire eau-polymère-acide organique. Dans le chapitre qui va suivre nous nous sommes proposés d'observer le comportement de solutions aqueuses de polybases généralisées en présence d'acides organiques ou de phénols. De plus, les isothermes d'adsorption du phénol, du résorcinol d'acides aliphatiques et halogénoacétiques sur des résines insolubles à base de polyvinylpyrrolidone (P. V. P.) polyacrylomorpholide (P. A. M.), pyrrolidide (P. A. Pyrr.) et pipéridide (P. A. P.) nous ont permis de préciser l'affinité de ces donneurs de protons pour les polymères et de vérifier grossièrement l'influence de la structure du site accepteur sur la basicité de l'édifice macromoléculaire.

4.1 - POUVOIR PRECIPITANT ET SOLUBILISANT DE COMPOSES ORGANIQUES

A la suite des essais effectués par B. SEBILLE (1) sur la polyvinylpyrrolidone (P. V. P.) nous avons étudié la coacervation des solutions aqueuses de polyacrylomorpholide (P. A. M.), polyacrylopyrrolidide (P. A. Pyrr.).

Le mode opératoire consiste à ajouter des quantités croissantes de phénols ou d'acides à une solution de polymère. Quand le précipitant est solide et peu soluble la coacervation se manifeste par l'apparition d'un léger trouble au voisinage des cristaux. Il apparait :

- que les P. A. M. et P. V. P. ont un comportement identique. L'interprétation de la coacervation suivie de redissolution proposée par SEBILLE et rappelée dans le paragraphe 1-4 rend compte des phénomènes d'une façon satisfaisante.

- que le P. A. Pyrr peut être précipité par un plus grand nombre de composés que les P. A. M. et P. V. P. . Cette propriété de même que l'insolubilité du P. A. Pyrr. dans l'eau à une température supérieure à 40°, est due à la fragilité des liaisons hydrogène eau-polymère. La coacervation ne permet pas de déceler la sensibilité du P. A. Pyrr. aux acides aromatiques cités dans le tableau. Les associations inter ou intra moléculaires dont ils sont le siège ne sont détruites, au profit d'associations avec le polymère, qu'à une température où le P. A. Pyrr. devient insoluble.

4.2 - ISOTHERMES D'ADSORPTION

4.2.1 - Etude expérimentale

Nous avons utilisé la méthode de L. HAGDAHL et R. T. HOLMAN (70) citée par P. CHOVIN (71).

On agite vigoureusement dans un bain thermostaté à 25° pendant 15 minutes 1 g d'adsorbant et 25 ml de solution aqueuse de réactif électrophile à différentes concentrations. Après centrifugation on détermine la concentration c restante sur une partie aliquote du surnageant, ce qui permet par différence de calculer la quantité adsorbée q. Finalement on trace la courbe q = f(c). Les acides sont dosés par conductimétrie, les phénols par spectrophotométrie U.V. selon la méthode de décrite par SNELL et SNELL (72).

Les essais ont été effectués sur des copolymères réticulés insolubles acrylomorpholide (95 % en poids) diacrylopipérazide (5 %) et acrylopyrrolidide (95 %) diacrylopipérazide (5 %), sur la polyvinylpyrrolidone réticulée commerciale (Agent 496) et sur le polyacrylopipéridide naturellement insoluble dans l'eau.

Les résultats expérimentaux sont exposés sous la forme des courbes (fig. 4.1 et 4.2). La courbe 4.1 représente l'adsorption d'une série de donneurs de protons (acides et phénols) pour le polyacrylomorpholide et la polyvinylpyrrolidone. En ordonnée on porte le nombre de molécules de donneur adsorbées par g de résine et en abscisse la molarité de la solution mise en présence de la résine. Sur la courbe 4.2 destinée à illustrer les différences de comportement des résines en présence d'un même donneur, le nombre de molécules adsorbées est rapporté à un site accepteur. Cette représentation implique que chaque motif amide disubstitué ne correspond qu'à un site accepteur et que l'excès de sites basiques apportés par l'agent réticulant est négligeable.

4.2.2 - Interprétation et discussion

A - Adsorption des acides

Les isothermes d'adsorption des acides aliphatiques sont pratiquement linéaires dans le domaine de concentration étudié ; ceux des acides halogénoacétiques ont une forme en S. L'adsorption se fait en croissant dans l'ordre : acide acétique < acide formique < acide chloracétique < acide trichloracétique < acide dichloracétique. Les acides sont moins adsorbés que les phénols.

Lorsqu'une solution aqueuse d'acide est en présence de résine, il peut y avoir concurrence de trois phénomènes.

- Fixation sur la résine par liaison hydrogène
- Dissociation ionique
- Dimérisation.

L'importance relative de ces trois facteurs détermine la forme des courbes.

La dissociation ionique des acides chloracétiques et l'affinité pour les groupes carbonyles augmentent dans l'ordre ac. monochloracétique < ac. dichloracétique < ac. trichloracétique. La tendance à la dimérisation diminue dans le même ordre. L'influence opposée des deux premiers phénomènes, prépondérante en solution diluée, explique pourquoi l'adsorption sur le P. A. M.

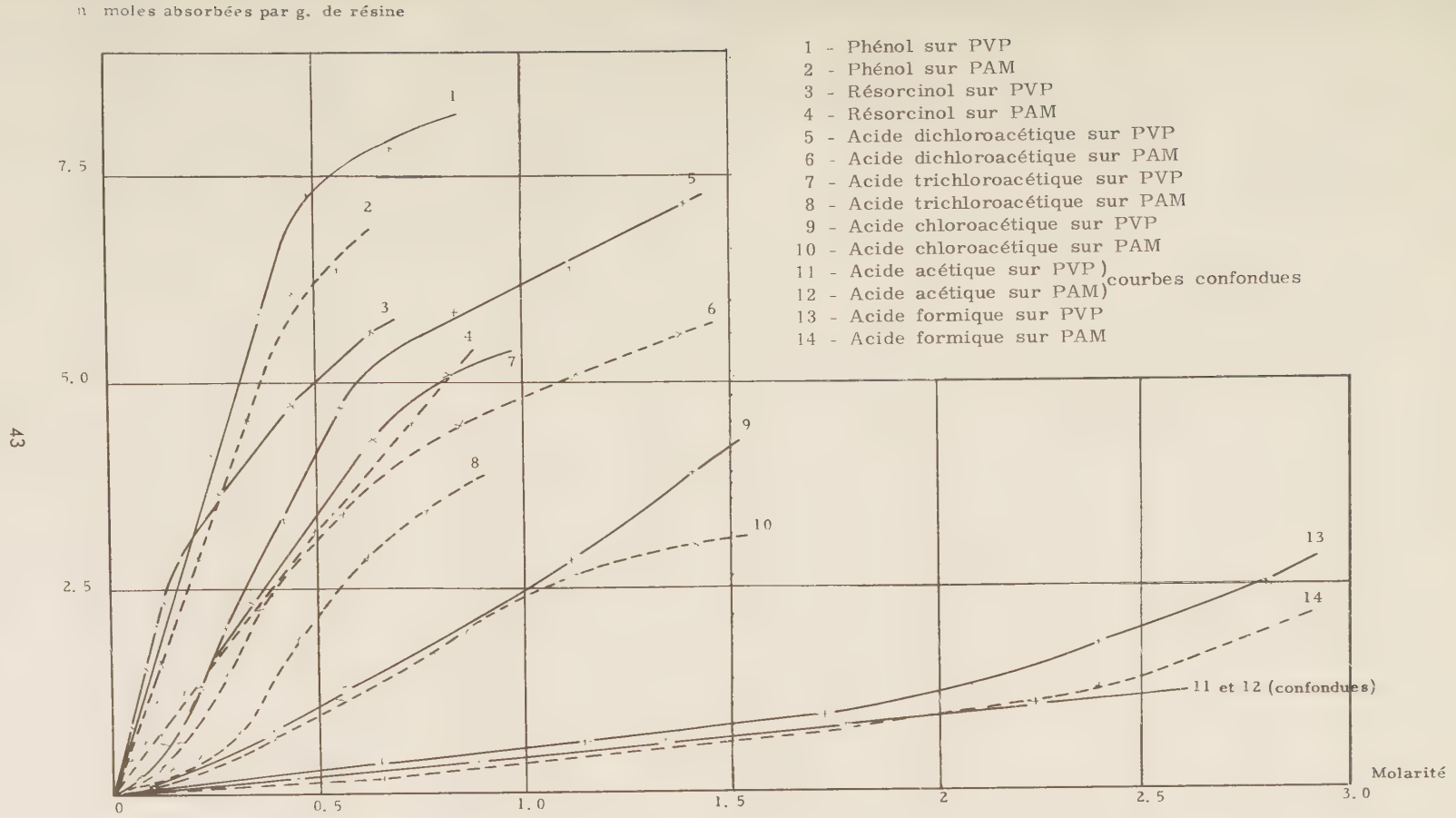


Figure 4-1 - Aborsption d'acides et de phénols.

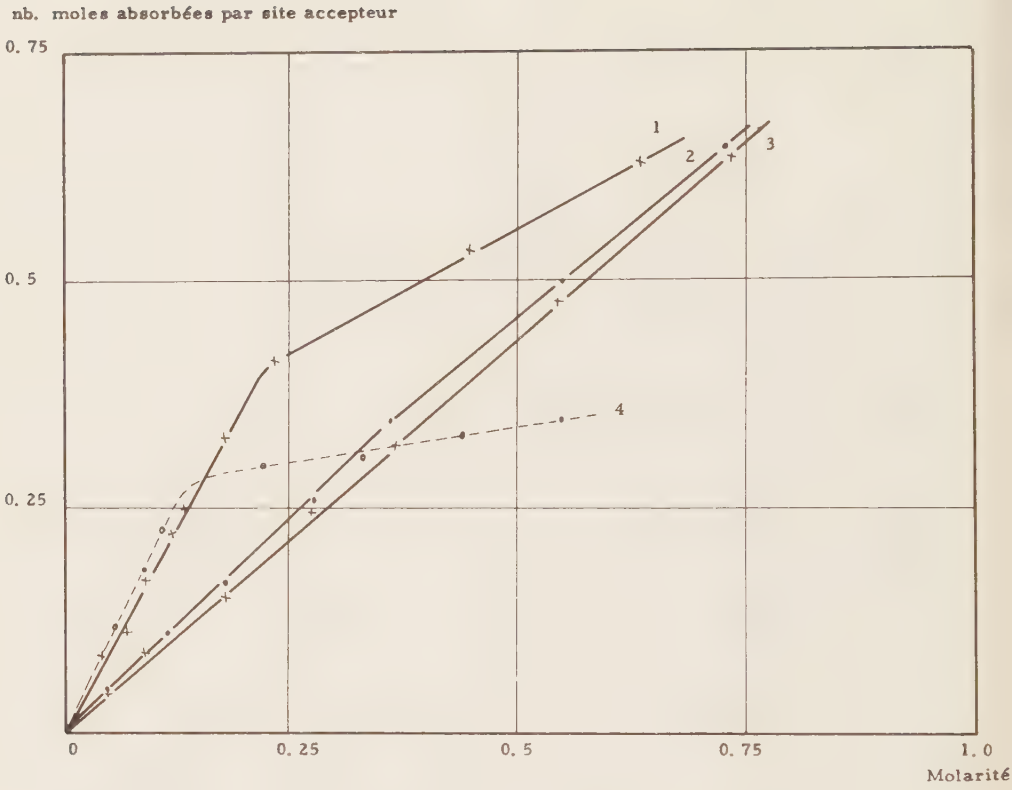


Figure 4-2 - Comparaison de l'activité des résines. Fixation de résorcinol.
1. P. V. P. 3. P. A. M.
2. P. A. P. 4. P. A. Pyrr.

aussi bien que sur le P. V. P. croit dans le sens ac. monochloracétique < acide trichloracétique < ac. dichloracétique.

D'un point de vue plus quantitatif le phénomène global peut être représenté par les équilibres suivants :

$$AH_{solution} \rightleftharpoons AH_{résine} \qquad (1) \qquad D = \frac{(AH)_{résine}}{(AH)_{solution}}$$

Les concentrations sont exprimées en mole/l. $(AH)_{résine}$ représente le nombre de molécules adsorbées par 40 g de résine placés dans 1 litre de solution de façon à respecter les conditions expérimentales définies par le rapport :

$$\frac{\text{Poids de résine (g)}}{\text{Volume solution (1)}} = \frac{1}{0,025} = 40$$

$$AH_{solution} \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad (2) \qquad k_1 = \frac{(A^-)\,(H^+)}{(AH)}$$

$$2\,AH_{solution} \rightleftharpoons A_2H_2 \qquad (3) \qquad k_2 = \frac{(A_2H_2)}{(AH)^2}$$

$$A^- + AH_{sol} + AH_{rés.} + 2\ A_2H_2 = C \qquad (4)$$

C = concetration initiale de la solution en mole/l.

En posant $(AH)_{res} = y$ la résolution des équations (1), (2), (3), (4), donne :

$$I \qquad C = \sqrt{\frac{k_1}{D}} \cdot y + \left(1 + \frac{1}{D}\right) y + \frac{2k_2}{D^2}\ y^2$$

Cette relation rend compte de la forme des isothermes, en particulier d'une tangente horizontale à l'origine et d'une direction asymptotique pour les fortes concentrations.

Pour les acides faibles la dissociation ionique est négligeable et l'équation I se réduit à :

$$C = \left(1 + \frac{1}{D}\right) y + \frac{2k_2}{D^2}\ y^2$$

Il n'y a plus de tangente horizontale à l'origine ce qui justifie le tracé des isothermes des acides aliphatiques.

Nous avons essayé d'exploiter quantitativement la formule I qui peut être mise sous la forme :

$$C = \alpha \sqrt{y} + \beta\ y + \gamma\ y^2$$

A partir d'un ensemble de valeurs expérimentales C et y, nous avons calculé α, β, γ. En identifiant ces trois coefficients respectivement à $\sqrt{\frac{k}{D}}$, $\left(1 + \frac{1}{D}\right)$ et $\frac{2k_2}{D^2}$, nous avons obtenu pour k_1, des valeurs très différentes des constantes généralement admises. La relation I ne représente que qualitativement le phénomène.

B - Adsorption de phénols

Les isothermes d'adsorption du phénol et du résorcinol sur la P.V.P. et P.A.M. sont des isothermes de FREUNDLICH classiques présentant une importante partie linéaire. La P.V.P. adsorbe le résorcinol plus que le phénol ; cette différence de comportement est moins marquée pour le P.A.M.

La formule (I) reste valable en faisant $k_1 = 0$.

$$C = \left(1 + \frac{1}{D}\right) y + \frac{2k_2}{D^2}\ y^2$$

Pour de faibles concentrations la courbe est assimilable à une droite La tangente à l'origine n'est plus horizontale.

C - Comparaison des pouvoirs accepteurs des résines

En supposant les résines morphologiquement identiques, l'adsorption du résorcinol sur les polyvinylpyrrolidone, polyacrylomorpholide, polyacrylopyrrolidide réticulés et sur le polyacrylopipéridide (non réticulé mais naturellement insoluble) peut servir de critère expérimental pour comparer la basicité de ces quatre polymères polaires. Comme le montre la figure 4.2 l'adsorption diminue dans le sens P.A.Pyrr. # P.V.P. >> P.A.P. # P.A.M. .

On retrouve grossièrement l'ordre de basicité décroissant des sites carbonyles des propionamides. Aux fortes concentrations l'isotherme du P. A. Pyrr. et, à un moindre degré, celui de la P. V. P. tendent vers une direction asymptotique horizontale. Expérimentalement on constate que contrairement aux P. A. M. et P. A. P. qui gardent toujours le même aspect, le P. A. Pyrr. se présente sous la forme d'un gel gonflé aux faibles concentrations de résorcinol et d'un précipité quand la concentration augmente. La diminution brutale de l'activité du P. A. Pyrr. serait alors due à la cohésion du précipité rendant inaccessibles un certain nombre de sites basiques.

CONCLUSION

Nous avons vérifié que le comportement assez inhabituel des solutions aqueuses de polyvinylpyrrolidone en présence de donneurs de protons se retrouve chez des polymères de structure voisine et apparait comme une propriété générale des polybases généralisées. D'autre part, nous avons pu rendre compte qualitativement de phénomènes d'adsorption d'acides ou de phénols sur les mêmes polymères polaires insolubilisés par réticulation en faisant intervenir trois équilibres compétitifs possibles : l'ionisation, la dimérisation, l'adsorption. Enfin, nous avons essayé de vérifier que les résultats valables pour les associations propionamides-phénols peuvent être transposés aux structures macromoléculaires comportant les mêmes fonctions amides dans leur motif de répétition. Tout en confirmant dans ses grandes lignes les résultats escomptés, la technique des isothermes d'adsorption parait dépendre de trop nombreux facteurs liés à la morphologie des résines pour déceler sélectivement d'aussi faibles différences de basicité.

5 - POSSIBILITÉ D'APPLICATIONS DES POLYBASES DE LEWIS

Ce dernier chapitre est consacré à deux applications des polybases généralisées. La première décrit un procédé de séparation de mélanges binaires de solvants volatils fondé sur la "pervaporation" sélective d'un des constituants. Ce transfert sélectif trouve son origine dans des causes de nature physico-chimique et plus précisément dans la différence de solubilité des deux constituants dans le film utilisé. La seconde décrit l'utilisation des polyacrylamides N-disubstitués dans un cas précis où les résines complexantes ont trouvé un vaste domaine d'applications, à savoir la clarification de solutions aqueuses de protéines d'origine végétale par adsorption sélective des tannoïdes.

5.1 - SEPARATION DE SOLVANTS VOLATILS PAR "PERVAPORATION" A TRAVERS UNE MEMBRANE DE POLYACRYLOMORPHOLIDE OU DE POLYACRYLOPYRROLIDIDE.

5.1.1 - Les phénomènes de transfert préférentiel

Depuis les travaux classiques de GRAHAM (75) sur la dialyse, de nombreuses expériences ont montré que le transfert d'un mélange binaire AB liquide ou gazeux à travers une membrane s'accompagne généralement d'une modification de la concentration A/B. Deux mises au point récentes (76-79) publiées en français ayant traité de ce problème, nous nous limiterons à situer notre travail expérimental dans le cadre des études relatives aux transferts sélectifs à travers des membranes.

Suivant les conditions de sa préparation, une membrane peut se comporter comme un film poreux ou comme un film continu. Les phénomènes de transfert préférentiel à travers des films de texture continue qui seuls nous intéressent ici, ont introduit une terminologie assez complexe qui mérite d'être rappelée.

Le terme de *"DIASOLYSE"* correspond au cas où une membrane est intercalée entre une cellule contenant une solution complexe et un solvant extracteur. BRINTZINGER et BEIER (77) ont proposé en 1937 cette expression pour préciser qu'il s'agit d'une dialyse à travers un milieu continu.

Lorsqu'une solution à fractionner se trouve enfermée dans un sac et que l'ensemble est disposé dans un courant de gaz porteur nous utiliserons le terme de *"PERMEATION"*.

Si le film est tendu horizontalement à faible distance de la surface libre d'un mélange liquide de deux composés volatils on parlera de *"PERVAPORATION"*.

Enfin le terme classique de *"DIFFUSION GAZEUSE"* sera maintenu pour désigner le cas où les deux constituants d'un mélange gazeux traversent avec des vitesses différentes la pellicule expérimentée.

Dans la mesure où une membrane est suffisamment continue pour que la sélectivité soit dûe aux interactions moléculaires s'exerçant entre le polymère filmogène et les constituants à séparer, il est possible de distinguer trois types de membranes.

Membranes inertes. (78)

L'inertie de ces membranes se manifeste par l'accord raisonnable qui existe entre la sélectivité vis à vis d'un mélange A-B et celle qu'on peut prévoir en considérant les vitesses de diffusion des deux constituants A et B pris séparément.

Membranes échangeuses d'ions.

Les membranes polyélectrolytiques se singularisent par le rôle fondamental joué par les forces d'interactions de nature ionique. On distingue les membranes "cation-sélectives" ou "négatives" et les membranes "anion-sélectives" ou "positives". Les premières préparées à partir de polyacides forment un réseau fixe polyanionique susceptible de retenir les cations antagonistes ; les secondes, sont obtenues à partir de polybases quaternaires

Les membranes polaires.

Les membranes polaires sont constituées à partir de polymères polaires répondant à la définition rappelée dans le paragraphe 1.4. Bien qu'il soit hasardeux de proposer un mécanisme de diffusion et de préciser la nature des interactions qui y participent, on peut affirmer que la sélectivité des transferts a une origine physicochimique plutôt que mécanique.

Essais de perméation à travers des pellicules cellulosiques

Des films de cellophane ou de matériaux cellulosiques divers ont fait l'objet d'expériences de perméation et de pervaporation.

Y. SCHWOB (80) a récemment décrit des essais de concentrations de mélanges eau-éthanol par transfert préférentiel de l'eau à travers une membrane de cellulose. La concentration azéotropique peut être dépassée et une fraction titrant 99,9 % en alcool a été isolée dans le perméat. Des observations analogues ont été faites par V.V. KUSNETSOV et V.A. MALYUSOV (81). Des membranes de cellophane ont également été employées pour déplacer des équilibres d'estérification (82).

Essais de perméation à travers des films de nature chimique variée.

V.N. SCHRODT, R.F. SWEENY et A. ROSE (83) ont comparé systématiquement la composition des vapeurs recueillies après évaporation d'un mélange liquide binaire et celle des vapeurs recueillies après perméation du même mélange binaire à travers une membrane de nature chimique variable. Ces expériences permettent d'identifier dans chaque cas le composé dont le transfert à l'état de vapeur est favorisé par la présence de la pellicule. Il s'avère qu'après transfert à travers une membrane, les vapeurs peuvent être enrichies en composant le moins volatil. De plus, la nature chimique de la membrane parait déterminer en partie l'efficacité et la sélectivité de ce procédé.

5.1.2 - Essais de pervaporation à travers des membranes de polyacrylamides N-disubstitués.

Nous avons effectué quelques essais de transfert sélectif à travers des membranes de polyacrylomorpholide et polyacrylopyrrolidide. Ces polymères se dissolvant dans le chloroforme, il n'a pas été possible d'opérer par perméation et nous nous sommes limités à des expériences de pervaporation. Pour améliorer la résistance mécanique des films gonflés de solvant, nous les avons renforcés par une armature de Nylon et, pour les rendre moins cassants, nous avons légèrement plastifié le polymère.

A - Préparation des membranes ; appareillage

Un tissu de Nylon est tendu sur un cylindre de verre de 7 cm de diamètre et 1,5 cm de hauteur. L'ensemble est placé à la surface d'un cristallisoir de 7,7 cm de diamètre contenant du mercure. On verse dans le cristallisoir une solution obtenue à partir de 1 g de polymère, 0,05 g de butanediol-1,3 (plastifiant) et 20 ml de chloroforme ou de chlorure de méthylène. Après évaporation du solvant on retire le cylindre de verre et on découpe la membrane aux dimensions voulues. L'épaisseur du film est de l'ordre de 0,2 mm.

La figure 5.1 représente le montage de pervaporation.

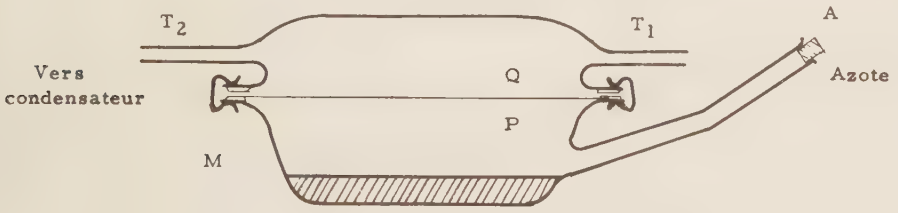


Figure 5-1 - Schéma d'une cellule de pervaporation.

B - Représentation des résultats

Les solutions initiales AB traitées par pervaporation sont constituées à partir de 10 ml de chacun des constituants A et B ; dans le cas des mélanges azéotropiques, nous avons utilisé une solution de 20 ml dont la composition correspond exactement à celle de l'azéotrope. Périodiquement, le condenseur dans lequel se rassemble le pervaporat est séparé du reste de l'appareil. On isole ainsi une fraction dont on mesure le poids et dont on détermine le titre par réfractométrie ou densitométrie. Un calcul simple permet de déduire le volume de chaque fraction recueillie.

En tenant compte des résultats fournis par chaque prélèvement, il est possible de calculer la fraction en volume du mélange initial A-B qui a pervaporé à l'instant considéré et les fractions en volume Y_A et Y_B des deux constituants qui ont diffusé.

$$X = \frac{\text{Volume pervaporé à l'instant considéré}}{\text{Volume initial}}$$

$$Y_A = \frac{\text{Volume de A dans le pervaporat}}{\text{Volume initial de A}}$$

$$Y_B = \frac{\text{Volume de B dans le pervaporat}}{\text{Volume initial de B}}$$

En portant sur un graphique (fig. 5.2) Y_A et Y_B en fonction de X on obtient une représentation continue du phénomène étudié sous la forme d'un fuseau de deux courbes d'autant plus écartées que le fractionnement est plus efficace. Des considérations élémentaires de géométrie montrent d'autre part que si une parallèle à l'axe des ordonnées coupe respectivement la branche supérieure, la première bissectrice et la branche inférieure aux points A, I et B, les segments IA et IB sont entre eux dans le rapport :

$$\frac{IA}{IB} = \frac{(B)}{(A)}$$

(B) et (A) désignent les fractions volumiques initiales de A et B dans le mélange à séparer.

En fait, il peut être utile de tracer parallèlement à l'axe des abscisses une échelle des temps qui permet de préciser la vitesse de la pervaporation.

C - Résultats expérimentaux

a) Fractionnement d'un mélange solvant acide-solvant inerte

Mélange chloroforme-hexane.

Le chloroforme (Eb = 61,2°C) et l'hexane (Eb = 68,9°C) forment un azéotrope (Eb = 59,95°C) qui contient, en volume, 53 % de chloroforme et 47 % d'hexane. Nous avons suivi l'évolution de la pervaporation à travers une membrane de polyacrylomorpholide. Le tableau 5.1 précise les points expérimentaux. Au cours de cette séparation très lente où le film utilisé présente des qualités assez exceptionnelles (absence de pores), nous sommes parvenu à une séparation presque totale des deux constituants. La sélectivité du transfert diminue si l'on accroît la vitesse de diffusion ou si l'on poursuit le fractionnement jusqu'à épuisement du mélange (figure 5.2). Des résultats comparables ont été obtenus en utilisant comme filmogène le polyacrylopyrrolidide.

Tableau 5-1

Temps. (heures)	X % pervaporé (en volume)	Y_{CHCl_3} % $CHCl_3$ pervaporé (en volume)	Y_{hexane} % hexane pervaporé (en volume)
3	1,20	2,20	0,064
21	5,95	10,92	0,320
51	12,95	23,82	0,692
71	14,90	27,50	0,692
100	17,20	31,84	0,692
142	19,05	35,31	0,713
166	23,75	44,18	0,713

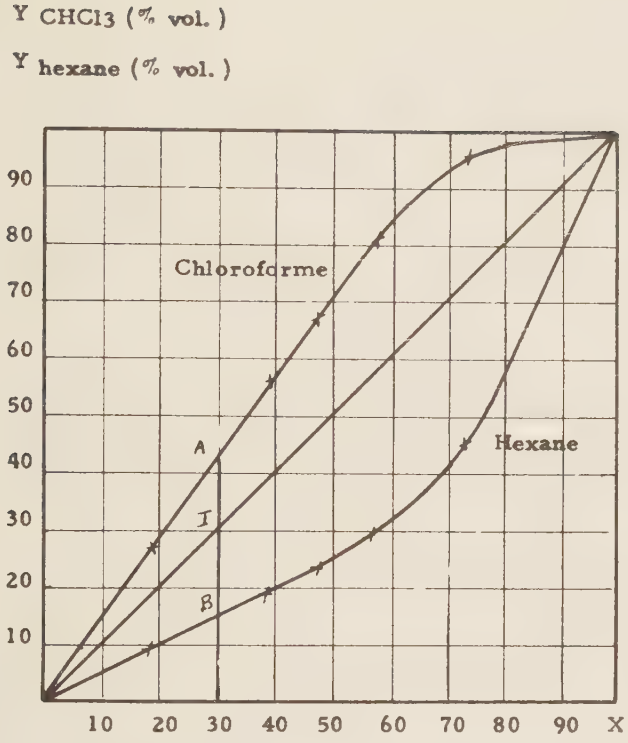


Figure 5-2 - Pervaporation de l'azeotrope chloroforme-hexane.

Autres mélanges.

Des essais complémentaires ont été effectués avec d'autres mélanges du même type tels que : chloroforme (Eb = 61°, 2C) tétrachlorure de carbone (Eb = 76, 8°C) et chloroforme-éther de pétrole (Eb = 55°). Dans ce dernier cas en particulier, c'est le composé le moins volatil qui se concentre dans le pervaporat.

b) Fractionnement d'un mélange solvant acide-solvant basique.

Mélange chloroforme-éther (figure 5-3).

Chloroforme : Eb = 61, 2°C

Ether éthylique : Eb = 34, 6°C

Membrane : Polyacrylomorpholide.

On observe le transfert préférentiel du constituant acide (chloroforme) qui est pourtant le moins volatil.

Mélange Azéotropique chloroforme - acétone.

Chloroforme : Eb = 61, 2°C

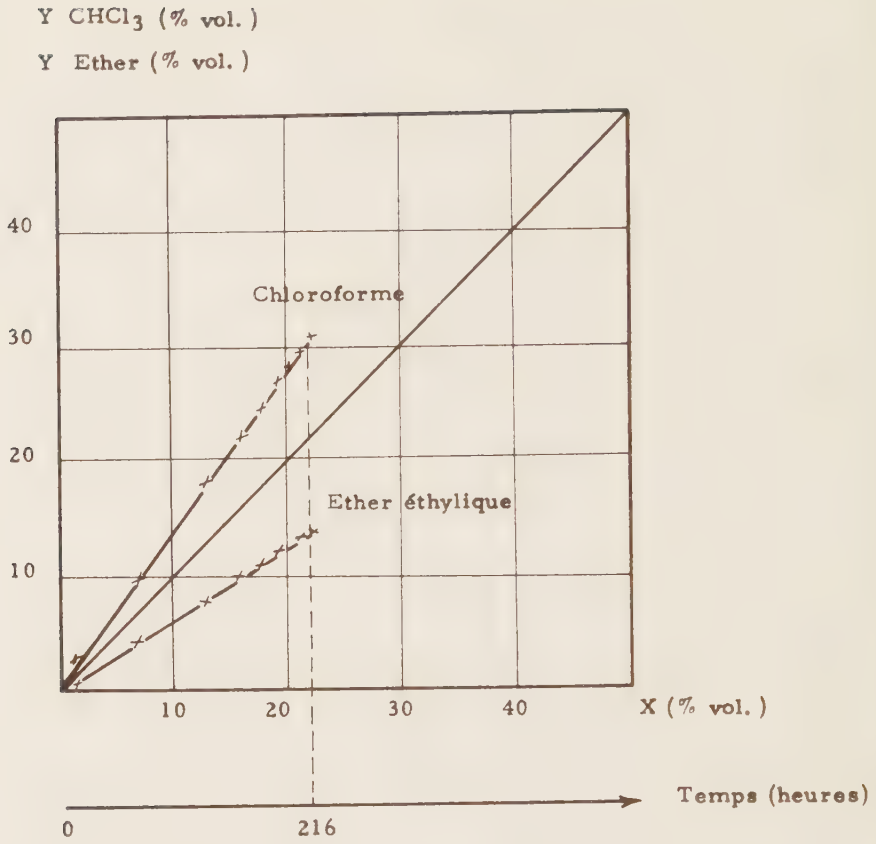


Figure 5-3 - Pervaporation du mélange chloroforme-éther éthylique.

Acétone : Eb = 56, 5°C

Azéotrope : Eb = 64, 5°C
% chloroforme 68 (en volume)

Membrane : Polyacrylomorpholide.

La séparation est mauvaise et le perméat ne s'enrichit que très légèrement en chloroforme.

Mélange Azéotropique chlorure de méthylène - éther.

Chlorure de méthylène : Eb = 40, 1°C

Ether éthylique : Eb = 34, 6°C

Azéotrope : Eb = 40, 5°C
% chlorure de méthylène 55, 7 en volume.

Le constituant acide du mélange (chlorure de méthylène) pervapore le plus rapidement.

CONCLUSION

La pervaporation de mélanges binaires solvant acide-solvant basique ou solvant acide-solvant inerte à travers des membranes préparées à partir d'un filmogène du type polybase de LEWIS, est caractérisée par le transfert préférentiel du constituant acide, même si ce dernier est l'espèce la moins volatile du mélange. Ce procédé de fractionnement a permis en particulier de séparer quelques azéotropes.

Les résultats expérimentaux paraissent suffisamment significatifs pour que l'on puisse attribuer la sélectivité du transfert à l'existence d'une liaison hydrogène entre le composé acide et la polybase filmogène.

En plus de la fragilité des membranes, qui peut être sans doute atténuée par copolymérisation, l'utilisation éventuelle de ce phénomène de pervaporation se trouve limitée par son rendement horaire. En effet la sélectivité d'un transfert ne se manifeste que s'il procède effectivement par dissolution sur la face antérieure de la membrane et réévaporation sur la face opposée. Toute porosité macroscopique entraînant une diminution de la sélectivité, il importe qu'une telle diffusion, pour être efficace, soit lente.

5.2 - UTILISATION DES POLYACRYLAMIDES N-DISUBSTITUES COMME RESINES COMPLEXANTES ; CLARIFICATION DES BIERES

5.2.1 - Elimination des tanins dans l'industrie de la bière

Au point de vue physicochimique, la bière peut être considérée comme une solution aqueuse de substances protéiques P(Protéines natives de l'orge, protéines dégradées ou dénaturées), et de tannoïdes T. Le terme de "tannoides" désigne des substances polyphénoliques susceptibles de s'associer aux protéines à la manière des tanins.

Alors qu'une bière fraichement préparée est limpide, il apparait au bout d'un certain temps un trouble puis un précipité dûs à l'association de substances protéiques et de tannoïdes (84). La stabilisation des bières revient donc à se débarasser des tannoïdes. De nombreux procédés ont été proposés. Certains préconisent de précipiter sélectivement les tanins par addition d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone (85) ou du copolymère vinylpyrrolidone - N-vinyl-5 éthyl-2 oxazolidone (86) ; d'autres utilisent l'adsorption sélective des tanins sur des résines de type polybase de LEWIS (87).

5.2.2 - Résultats expérimentaux

Nous avons comparé les propriétés adsorbantes des polyacrylomorpholide et polyacrylopyrrolidide insolubilisés par copolymérisation avec le diacrylopipérazide à celles de la polyvinylpyrrolidone insolubilisée (Agent 496).

Le mode opératoire consiste à mettre 100 ml de bière au contact de 20 mg ou 50 mg de résine. Connaissant la teneur initiale de la bière en tannoïdes, on mesure la quantité de tannoïdes restant en solution.

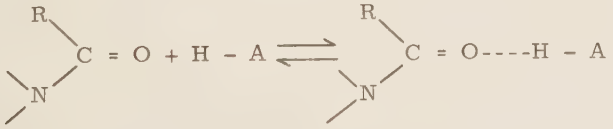
Les polyacrylomorpholide et polyacrylopyrrolidide réticulés présentent des caractéristiques intéressantes de résines complexantes. Le mécanisme de la fixation des tannoïdes sur une résine polaire par liaison hydrogène (84) justifie l'activité relative des trois polybases de LEWIS expérimentées : P.V.P. # P.A.Pyrr. > P.A.M.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Afin de généraliser des observations antérieures relatives à la polyvinylpyrrolidone, nous avons entrepris la synthèse et l'étude physicochimique de plusieurs polyacrylamides N-disubstitués. Ces espèces macromoléculaires sont en effet, comme la polyvinylpyrrolidone, caractérisées par la présence, dans chaque motif monomère, d'une fonction acceptrice de proton et par l'absence d'atomes d'hydrogène protonisables.Elles constituent donc un groupe homogène que nous avons appelé polybase de LEWIS.

Les quatre polyacrylamides qui ont été préparés sont : le polyacrylopyrrolidide (P.A.Pyrr.), le polyacrylopipéridide (P.A.P.), le polyacrylomorpholide (P.A.M.) et le polyacrylopyrazole. La polymérisation des monomères par voie radicalaire a conduit à des produits amorphes, dont les points de fusion sont de l'ordre de 200° et qui sont généralement solubles dans les solvants donneurs de protons. La polymérisation des mêmes monomères sous l'action d'initiateurs anioniques nous a fourni des échantillons nettement plus cristallins, ne possédant qu'un nombre très limité de solvants et fondant au-delà de 300°C.

Le caractère accepteur de proton de chacun des motifs monomères considéré isolément a été étudié en choisissant comme modèle équivalent le propionamide correspondant. Par spectroscopie infra-rouge, nous avons pu mesurer les grandeurs thermodynamiques (constante d'équilibre, enthalpie, entropie, enthalpie libre de formation) qui décrivent la stabilité de la liaison hydrogène s'établissant entre le carbonyle de la fonction amide et le réactif acide A - H.



En choisissant comme élément de comparaison l'enthalpie libre de formation de ce complexe on est amené à classer les amides étudiés en fonction de leur pouvoir accepteur décroissant suivant la séquence :

Propionopyrrolidide # N-éthylpyrrolidone

> Propionopipéridide > propionomorpholide.

Les phénomènes de précipitation antérieurement observés au cours de l'addition d'un réactif acide peu autoassocié (phénol, acides halogénoacétiques) à une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone ont pu être reproduits avec ces nouvelles espèces macromoléculaires. Les conclusions proposées par B. SEBILLE dans le cas de la polyvinylpyrrolidone sont donc vraisemblablement généralisables à l'ensemble de ces polyacrylamides.

Le tracé des isothermes d'adsorption que l'on obtient en mesurant la variation du titre d'un volume connu d'une solution aqueuse d'un réactif acide placé au contact d'un échantillon de masse déterminée de chacun de ces polymères est une méthode de représentation permettant de décrire directement le comportement de ces résines en temps que matériau adsorbant. Les résultats ainsi obtenus sont en accord avec les conclusions des investigations spectroscopiques mais leur précision est moindre en raison de l'intervention de nombreux facteurs difficilement contrôlables comme l'état granulométrique de la substance étudiée. En outre, en établissant comme nous l'avons fait des isothermes d'adsorption relatifs à des solutions aqueuses, on superpose aux équilibres déjà envisagés la dissociation électrolytique de l'adsorbat. L'introduction de ce dernier phénomène permet d'interpréter convenablement les observations expérimentales. Dans le cas précis de leur emploi pour éliminer les tannoïdes (substances polyphénoliques) indésirables en brasserie, les résines que nous avons préparées ont des propriétés comparables à celles des produits qui sont déjà commercialisés à cette fin.

Enfin des essais qualitatifs de pervaporation ont été effectués en utilisant des membranes obtenues à partir des polyacrylamides décrits. Ils ont permis de mettre en évidence une accélération dans le transport des vapeurs les plus acides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. SEBILLE, B. SEBILLE, J. NEEL - Thèse Paris (1961). J. Chim. Phys. *60*, p. 475 (1963).

(2) G.N. LEWIS - Valency and the Structure of Atoms ans Molécules (1923) New-York.

(3) J.W. SMITH - Electric Dipole Moments. Butterworth. Scientific Publication (1955).

(4) L. PAULING - Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press. 1960.

(5) R.S. MULLIKEN - J. Chem. Phys. *3*, (1955), 573.

(6) W.H. KEESOM - Physik. Z. (1921)-*22*, 120 ; (1922, *23*, 225.

(7) P. DEBYE - Physik, Z. (1920)-*21*, 178 ; (1921), *22*, 302.

(8) J.A.A. KETELAAR - Liaisons et propriétés chimiques (DUNOD - 1960) Trad. M. Fayard.

(9) L.J. ANDREWS - Chem. Rev. *54*, 713, (1954).

(10) L.N. FERGUSSON - The Modern Structural Chemistry of Organic Chemistry. Prentice Hall Inc. Englewoods Cliffs (1963).

(11) R.S. MULLIKEN, M.J.S. DEWAR, A.R. LEPLEY - J.A.C.S. 74, 811 (1952). J.A.C.S. *83*, 4560 (1961).

(12) J. COLLIN et L. D'OR - J. Chem. Phys. *23*, 397 (1955).

(13) S.P. Mc. GLYN - Chem. Rev. *58*, 1113, (1958).

(14) H.C. BROWN, J.D. BRADY - J.A.C.S. *74*, 3570 (1952).

(15) R.A. ZINGARO, W.E. TOLBERG - J.A.C.S. 81 - 1353 (1959).

(16) M. MAGAT - C.R. Acad. *225*, 676-8 (1947).

(17) E. BAUER, M. MAGAT - J. Phys. Radium *9*, 319 (1938).

(18) J. LENNARD-JONES, J. POPPLE - Proc. Roy. Soc. (London) (1951), *205 A*, 155.

(19) N.D. GOGGESHALL - J. Chem. Phys. *18*, 978, (1950).

(20) A.D. COHEN, C. REID - J. Chem. Phys. *25*, 790 (1956).

(21) E.J.W. VERVEY - Rec. Trav. Chim. *60*, 887 (1941).

(22) G.C. PIMENTIEL, C.H. SEDARHOLM - J. Chem. Phys. *24*, 639 (1956).

(23) S.A. COULSON - Hydrogen Bonding Ed. Hadzi et W.W. Thompson N.Y. Pergamon 1959.

(24) S. GLASSTONE - Trans. Farad. Soc. *33*, 200, 1937.

(25) R. JENSEN - Thèse Bordeaux 1956.

(26) D. GUTTMAN, T. HIGUCHI - J. Am. Pharm. Ass. *45*, 659, 1956.

(27) J. NEEL, B. SEBILLE - J. Chim. Phys. 738 (1961) *58*.

(28) J. ELLES - Thèse Strasbourg (1958).

(29) J. ELLES, J. PARROD - J.P.S. *29*, 411-(1958) C.R. 1040 (1956)

(30) H. STEMPEL, R.P. CROSS, R.P. MARIELLA - J.A.C.S. *72*, 2299 (1950).

(31) A. AUWERS - J. Prakt Chem. *2*, 110-235 (1925).

(32) Organic Analysis p. 210.

(33) J.H. BAXENDALE et Col. -Trans. Farad. Soc. *42*, 155 (1946).

(34) F.A. BOVEY - J.P.S., *46*, 59 (1960).

(35) J.L.F. FORDHAM, G.H. Mc. CAIN, L.E. ALEXANDER - J.P.S. *39*, 335 (1959).

(36) J. ERIKSON - U.P.S. E.451.838 (1.950).

(37) G.D. JONES - B.P. 648.250 (1951). B.P. 648.253 (1951).

(38) G.E. SCHIELDKNECHT - Vinyl and Related Polymers (1952). Wiley and Son N.Y.

(39) L. TROSSARELLI, M. MEIRONE - J.P.S. *57*, 445-52.

(40) G.E. HAM - U.S.P. 2.683.703 (1954).

(41) P. SIGWALT - Bull. Soc. Chim. (1964) - 423.

(42) C.L. LEE, J. SMID, M. SZWARC - J. Phys. Chem. (1962), *66*, 904.

(43) RICHARDS, M. SZWARC - Trans. Farad. Soc. *55*, 1644 (1959).

(44) M. MORTON, A. REMBAUM, E. BASTICK - J.P.S. *32*, 530 (1958).

(45) R. WAACK et M.A. DEREN - Polymer. *2*, 365-6 (1961).

(46) W.R. GROCE - B.P. 887.887, C.A. *57*, 1088 f(1962).

(47) B. HIROKAZY, MARITA, V. TOBOLSKY - J.A.C.S. *79*, 5853 (1957).

(48) A. ZILKHA, S. BARZAKAY, A. OTTOLENGHI - J.P.S. A *1*, 1813 (1963).

(49) D.L. GLUSKER, E. STILES, B. YOUCOSKIE - J.P.S. *49*, 297 (1961).

(50) M.L. MILLER, C.E. RANHURT - J.P.S. *38*, 63 (1959).

(51) C.E.H. BAWN, A. LEDWITH - Quart. Rev. volt. 16 n° 4, 361, (1962).

(52) A.T. RADCLIFFE, P.R. THOMAS, G. TYLER - B.P. 855.741 (1960). B.P. 883.494 (1961).

(53) P.R. THOMAS, K. BUTLER, G. TYLER - J.P.S. *150*, 357 (1960).

(54) P.R. THOMAS, D.J. ATTFIELD - B.P. 914.780 (1962).

(55) P.R. THOMAS, D.J. ATTFIELD - Org. Synth. *18*, 70.

(56) WALLES, TOUSSIGNANT - U.S.P. 2.946.772 (1959).

(57) F.S. DAINTON, M. TORDOFF - Trans. Farad. Soc. *53*, 499 (1957).

(58) T. GRAMSTAD - Acta. Chem. Scand. *14*, 807 (1962).

(59) J. LASCOMBE - Thèse BORDEAUX (1962).

(60) I.M. KLOTZ - Chemical Termodynamics. Prentice Hall N.Y. (1950).

(61) I.M. KLOTZ - J.A.C.S. *68*, 2299 (1946).

(62) P. PINEAU - Thèse Bordeaux (1961).

(63) T. GRAMSTAD, W.J. FUGLEVIK - Acta Chem. Scand. *16*, 1369(1962).

(64) H.P. LUNDGEN, C.H. BINKLEY - J.P.S. *14*, 139 (1954).

(65) M. FLETT - J. Soc. Dyers. Colourist. *68*, 59, (1952).

(66) M.D. JOESTEN, R.S. DRAGO - J.A.C.S. *84*, 2696 (1962).

(67) F. CRUEGE - Thèse 3ème cycle - Bordeaux 1963.

(68) T. GRAMSTAD - Spectrochimica Acta *19*, 493 (1963).

(69) D.G. GOLD, H. GREGOR - Zeit. für Phys. Chem. (Neue folge) *15*, 93 (1958).

(70) L. HAGDAHL, R.T. CHOVIN - J.A.C.S., *72*, 701 (1950).

(71) P. CHOVIN - Chromatographie en chimie organique et biologique, LEDERER Vol. I p. 23.

(72) F.D. SNELL, C.T. SNELL - Colourimetric Methods of Analysis III p. 128.

(73) J.T. HARRIS, M.E. HOBBS - J.A.C.S. *76*, 1419 (1954).

(74) G.R. NASH, C.B. MONK - J. Chem. Soc. 4274 (1957).

(75) T. GRAHAM - Philisoph. Trans. *151*, 183 (1861). Liebigs Ann. Chem. *121*, 1 (1862).

(76) H. RENON et Ph. TEYSSIE - Revue de l'Institut Français du Pétrole Vol. XVIII n° 7-8 Juillet 1963.

(77) BRINTZINGER et BEIER, BRINTZINGER et GOTZE - Koll. Zeit. *79*, 324, (1937) Berichte *81*, 293, (1948).

(78) J.L. EISENMANN et C. BERGER - Ionics Incorporated 152 SixthStreet Cambridge Mass. USA Amer. Chem. Soc. Meeting. Washington D.C. May (1962).

(79) R. FRIES et J. NEEL - J. Chim. Phys. à paraitre.

(80) Y. SCHWOB - Thèse (Toulouse) (1960). C.R. *256*, 3459-61 (1963).

(81) V.V. KUSNETSOV et K.A. MALYUSOV - Khim. Prom. 345 (1962).

(82) J.F. JENNINGS et R.C. BINNING - U.S.P. 2.956.070 (1960).

(83) V.N. SCHRODT, R.F. SWEENY et A. ROSE - Amer. Chem. Soc. 139 th. Meeting (1961).

(84) L. CHAPON, B. CHOLLOT, E. URION - Proc. Europ. Brewery. Convention Rome 1959, 290.

(85) W.D. Mc. FARLANE - U.S.P. 2.688.550.

(86) G. HARRIS, W. RICKETS - Proc. Europ. Brewery Convention, Rome 1959 - 290.

(87) W.M. PERRY, G.G. STONER - U.S.P. 2.947.633.

(88) M. LASKOWSKI, W.H. RODEBUSH - J.A.C.S. *42*, 1419 (1920).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"LES POLYMERES CATALYSEURS"

Vu et approuvé :
Paris, le 10 avril 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 157
1965